

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

«Харківський політехнічний інститут»

**Д.В. Мірошніченко**

**РОЗВИТОК ТЕОРІЇ І ПРАКТИКИ ВИКОРИСТАННЯ ОКИСНЕНОГО  
ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ДОМЕННОГО КОКСУ**

Монографія

*Рекомендовано Вченою радою  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»*

Харків 2019

УДК 662.614.2

М 64

Рецензенти:

**О.Б. Гринишин**, доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка»

**Є.І. Малий**, доктор технічних наук, доцент, професор кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної Металургійної Академії України

*Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ»*

*(протокол № 8 від 27.09.2019 р.)*

**Мірошниченко Д.В.**

М 64 Розвиток теорії і практики використання окисненого вугілля для виробництва доменного коксу: монографія / Д.В. Мірошниченко. – Х : НТУ «ХПІ», ТОВ «Планета –Прінт», 2019 – 312 с.

ISBN 978-617-7751-51-8

У монографії на основі розширення наукових уявлень щодо процесів окиснення коксівного вугілля різного ступеня метаморфізму і вивчення його властивостей при зберіганні і підготовці до коксування наведені науково-обґрунтовані рекомендації щодо раціонального використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу

УДК 662.614.2

ISBN 978-617-7751-51-8

© Д.В. Мірошниченко, 2019 р.

© ТОВ «Планета –Прінт»

## **ЗМІСТ**

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ</b>	<b>6</b>
<b>ВСТУП</b>	<b>8</b>
<b>РОЗДІЛ 1 КРИТИЧНИЙ ОГЛЯД ДОСЛІДЖЕНЬ ЩОДО ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ</b>	<b>11</b>
1.1 Сучасні уявлення щодо хімізму процесу окиснення вугілля	11
1.2 Способи вимірювання окиснення вугілля	18
1.3 Вплив окиснення на технологічні властивості вугілля	31
1.4 Вплив окиснення вугілля на якість коксу та вихід хімічних продуктів коксування	45
1.5 Вплив окиснення на температуру вугілля в штабелі	48
1.6 Граничні терміни зберігання вугілля	57
1.7 Використання інгібіторів, захисних плівок-покриттів та ущільнення для запобігання окиснення вугілля	60
Висновки за розділом 1	64
<b>РОЗДІЛ 2 ВДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ОЦІНКИ ОКИСНЕННЯ ТА СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ</b>	<b>66</b>
2.1 Порівняльний аналіз найбільш відомих методів оцінки окиснення вугілля	66
2.2 Вдосконалення методу оцінки окиснення та ступеня окиснення вугілля	68
2.3 Пошук альтернативного відновника	78
2.4 Розроблення стандартного зразка з фіксованою температурою займання	88
Висновки за розділом 2	92
<b>РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ</b>	<b>93</b>
3.1 Визначення зміни складу та властивостей вугілля на різних стадіях його окиснення	93

3.2	Визначення кінетичних параметрів процесу окиснення вугілля	120
3.3	Лабораторні коксування вугільних шихт з різною часткою окисненого вугілля	130
	Висновки за розділом 3	141
<b>РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПРИРОДНОГО ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ В ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ</b>		143
4.1	Визначення кінетичних параметрів процесу окиснення вугілля	148
4.2	Зміна пластично-в'язких властивостей вугілля в процесі окиснення	1159
4.3	Зміна коксівності вугілля в процесі окиснення	167
4.4	Динаміка зміни температури вугілля в штабелі при тривалому зберіганні	194
4.5	Обґрунтування граничних термінів зберігання вугілля	202
4.6	Особливості окиснення вугілля в лабораторних та промислових умовах	208
4.6.1	Кінетичні особливості процесів окиснення вугілля у різних температурних умовах	208
4.6.2	Зміна технологічних властивостей окисненого вугілля, отриманого з нього кокса та виходу хімічних продуктів коксування	213
	Висновки за розділом 4	217
<b>РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ З ВИКОРИСТАННЯ ОКИСНЕНОГО ВУГІЛЛЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ДОМЕННОГО КОКСУ</b>		220
5.1	Вплив окиснення вугілля на флотаційні властивості вугілля	220
5.2	Вплив окиснення на насипну густину вугілля	230
5.3	Вдосконалення підготовки окисненого вугілля до коксування	242
5.4	Розробка рекомендацій з отримання коксу з шихти за участю частково окисненого жирного вугілля	256
5.5	Розробка Методичних рекомендацій щодо використання	258

окисненого вугілля при виробництві доменного коксу	
Висновки за розділом 5	262
<b>ВИСНОВКИ</b>	263
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	265
Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу	300

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

АКХЗ – Авдіївський коксохімічний завод;

Алчевськкокс – Алчевський коксохімічний завод;

ДП «УХІН» – Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)»;

ДП «УкрНДНЦ» – Державне підприємство «Український науково-дослідний та навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості»;

Донецьксталь-МЗ – Донецький металургійний завод;

ДВЕК – Донецька вугільно-енергетична компанія;

РНС – рідкі нелеткі складові пластичної маси вугілля;

Запоріжжкокс – Запоріжський коксохімічний завод;

ІГС – Інститут гірничої справи;

ІЧ спектроскопія – інфрачервона спектроскопія;

КХВ Евраз-ДМЗ ім. Петровського – коксохімічне виробництво Дніпропетровського металургійного заводу ім. Петровського (м. Дніпро);

КХВ МК Азовсталь – коксохімічне виробництво металургійного комбінату Азовсталь (м. Маріуполь);

КХВ АрселорМіттал Кривий Ріг – коксохімічне виробництво металургійного комбінату АрселорМіттал (м. Кривий Ріг);

МакНДІ-СхідНДІ – Макіївський науково-дослідний інститут-Східний науково-дослідний інститут;

НТУ «ХПІ» – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»;

ОМВ – органічна маса вугілля;

ПМЦ – парамагнітні центри;

ПТЕ – правила технічної експлуатації;

ПВП – пиловугільне паливо;

СЗП – стандартний зразок підприємства;

УНПА «Укркокс» – Українська науково-промислова асоціація «Укркокс»;

ЦЗФ – центральна збагачувальна фабрика;

ПрАТ – приватне акціонерне товариство;

ASTM – The American Society of the International Association for testing and Materials;

CRI – coke reactivity index;

CSR – coke strength after reaction;

ISO – International Standard Organization (Міжнародна організація стандартизації).

Інші умовні позначення та скорочення, які використано в монографії є загальноприйнятими та широко використовуються в спеціальній літературі.

## ВСТУП

Інтенсифікація роботи доменних печей обумовлює необхідність дотримання високої і постійної якості доменного коксу при виплавці чавуну. Значні її коливання призводять до розладу ходу доменної печі, втрати продуктивності, перевитрати коксу, викликають необхідність коригування складу і властивостей доменних шихт для зниження негативного впливу цих коливань. З огляду на викладене, в сучасних умовах, одним з найбільш ефективних способів поліпшення стабільності роботи доменних печей є забезпечення високого ступеня рівномірності показників якості коксу [1].

Відомо, що одним з основних чинників, що визначає сталість показників якості доменного коксу, є коливання показників якості вугілля, що надходять на підприємство [2, 3].

Формування вугільної сировинної бази коксування в даний час характеризується наступними основними факторами [4]:

- зростанням вимог до якості доменного коксу в зв'язку з широким впровадженням технології вдування пиловугільного палива (ПВП) в доменні печі на металургійних підприємствах України;
- скороченням використання українського вугілля в сировинній базі коксохімічних підприємств у зв'язку з високим вмістом сірки, несприятливим хімічним складом мінеральної частини і виснаженням запасів найцінніших коксівних марок «Ж», «К» і «ПС»;
- розширенням географії постачання імпортного коксівного вугілля з країн ближнього і далекого зарубіжжя, що характеризуються низьким вмістом сірки і сприятливим хімічним складом мінеральної складової, що забезпечує отримання коксу з необхідними значеннями CRI і CSR.

У табл. 1 відображена зміна частки українського та імпортного вугілля в сировинній базі коксохімічних підприємств у 2010–2015 роках [1].



Таблиця 1 – Динаміка зміни частки українського та імпортного вугілля в сировинній базі коксохімічних підприємств України у 2010–2015 рр.

Рік	Україна	РФ	Казахстан	США, Австралія, Канада	Інші <sup>1</sup>
2010	65,7	25,2	3,0	5,8	0,3
2011	62,0	24,3	2,6	11,0	0,1
2012	52,3	30,3	3,3	13,2	0,9
2013	50,9	32,5	2,5	13,1	1,0
2014	45,8	33,0	3,9	16,4	0,9
2015	32,9	32,8	4,9	28,5	0,9

З наведених даних можна побачити, що частка українського вугілля в сировинній базі коксування за останні 6 років знизилася з 65,7 до 32,9 % або на 32,8 %; частка російського вугілля зросла з 25,2 до 32,8 % або на 7,6 %. В цілому, частка вугілля далекого зарубіжжя (США, Австралія, Канада та інші) за період, що аналізується зросла з 6,1 до 29,4 % або на 18,2 %.

Останнім часом почастишали випадки різкого погіршення якості коксу, зокрема, його механічної міцності, при незмінному марочному і компонентному складах вугільної шихти, що може бути викликано введенням до складу вугільної шихти окисненого вугілля.

Необхідно відзначити, що поставка зарубіжного вугілля зважаючи на значну віддаленість постачальників займає досить тривалий час, включаючи тривале перевезення водним транспортом, в процесі якого воно піддається процесу окиснення.

Виходячи з викладеного, виникла необхідність у вирішенні проблеми зберігання, підготовки і використання окисненого вугілля в шихті для коксування на коксохімічних підприємствах України. Це зажадало розробки

<sup>1</sup>Інші: Польща, Чехія, Колумбія, Індонезія, Іран

методу оперативного контролю ступеня окиснення вугілля, проведення лабораторних, дослідно-промислових і промислових досліджень для визначення кінетичних параметрів окиснення вугілля, а також оцінки зміни генетичних і технологічних властивостей вугілля при його окисненні, властивостей отриманого з нього коксу і виходу хімічних продуктів коксування.

## РОЗДІЛ 1

### КРИТИЧНИЙ ОГЛЯД ДОСЛІДЖЕНЬ ЩОДО ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ

#### 1.1 Сучасні уявлення щодо хімізму і процесу окиснення вугілля

Поясненню механізму окиснення вугілля присвячено безліч наукових досліджень [5–25]. У роботах [5–7] показано, що при взаємодії кисню з вугіллям утворюються нестійкі вугільно-кисневі комплекси перекисного характеру. Пізніше Г.Л. Стадников [8] висунув гіпотезу про утворення двох процесів окиснення, які відбуваються паралельно: у першому процесі активні сполуки переходять в кисеньвмісні; у другому – утворюються нові активні сполуки. Необхідно відзначити наявність прихильників інших гіпотез, таких як бактеріальна, піритна, фюзено-піритна, ненасичених сполук, фенольна.

Прихильники бактеріальної теорії припускали, що початкове нагрівання вугілля відбувається в результаті життєдіяльності мікроорганізмів, подібно до того, як це має місце в процесі самонагрівання торфу. Однак стосовно до процесів самонагрівання вугілля, як показали дослідження, ця точка зору не підтверджується.

Згідно піритної теорії самонагрівання вугілля пояснюється швидким окисненням піриту  $\text{FeS}_2$  (залізного колчедану), який порівняно часто зустрічається у вугіллі у вигляді мінеральної домішки. Однак тільки цією теорією не можна пояснити самонагрівання вугілля, яке не містить пірит, а також факт відсутності швидкого самонагрівання у деякого вугілля з високим вмістом піриту. Проте, в ряді випадків пірит сприяє самонагріванню вугілля.

Було встановлено, що присутність у вугіллі фюзена, що містить підвищену кількість піриту, стимулює розвиток окиснювальних процесів і є однією з причин самонагрівання вугілля. При цьому припускали, що фюзен, як найбільш пориста частина вугілля, адсорбує більшу кількість кисню. Процес

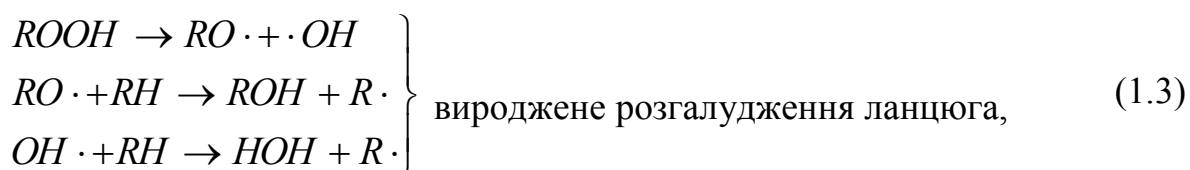
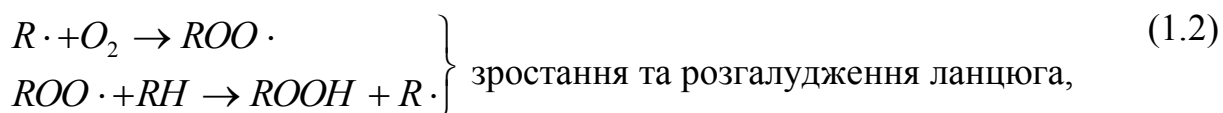
адсорбції кисню супроводжується виділенням тепла і призводить до займання вугілля.

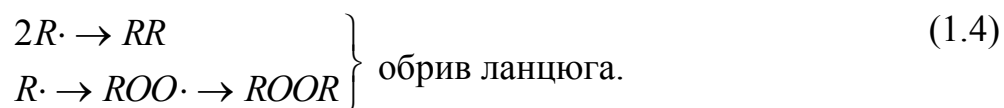
Фенольна теорія відрізняється від теорії ненасичених сполук тим, що кисень повітря за цією теорією впливає не на подвійні зв'язки між вуглецем, а на фенольні групи, що містяться у вугіллі, в результаті чого виділяється велика кількість тепла.

В останні роки широко поширена гіпотеза радикально-ланцюгового механізму окиснення вугілля. Застосування сучасних засобів дослідження дозволило вченим [9, 10, 26–28] розкрити механізм окиснення, виявити активні центри і вільні радикали, а також обґрунтувати механізми утворення і взаємодії метильних, метиленових, фенольних, карбонільних і карбоксильних груп з киснем і молекулами води.

Відповідно до теорії М.М. Семенова [29], процес окиснення розвивається завдяки появі вкрай реакційноздатних часток вільних радикалів. В результаті перетворень перекисних сполук і вільних радикалів протікають реакції, які можна розділити на чотири стадії: ініціювання, росту, розгалуження і обриву ланцюга.

Загальний механізм ланцюгового окиснення вуглеводнів на неглибоких стадіях процесу можна записати в наступному вигляді:



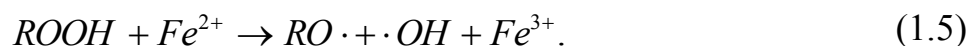


Кількість енергії, витраченої на перебіг подальших стадій, зменшується в такому порядку: ініціювання (62,8 кДж/моль) > взаємодія перекисного радикала з вуглеводнем (33,5–50,2 кДж/моль) > реакції обриву ланцюгів (4,2–8,4 кДж/моль) > приєднання радикала до кисню [30, 31].

Невисокі значення енергії активації окиснення викопного вугілля вказують, що тут має місце механізм, аналогічний ланцюговому [32]. Саме наявність досить стабільних вільних радикалів обумовлює легкість окиснення вугілля при кімнатній температурі.

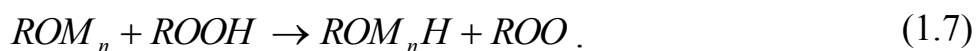
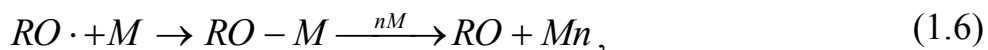
Кінетика утворення проміжної перекису (продовження ланцюга) визначається міцністю зв'язку С-Н в молекулі вуглеводню. Найменш міцним є зв'язок з киснем і сіркою (209,3–251,2 кДж/моль), далі йдуть атоми вуглецю в олефінах (293,1–314,0 кДж/моль), в бічних заступниках ароматичних вуглеводнів, найбільш міцний зв'язок в алканах і ароматичних вуглеводнях (293,1–314,0 кДж/моль) [30]. Дані положення знаходяться у відповідності з тим фактором, що молоде вугілля з великою кількістю функціональних кисеньвмісних груп в порівнянні з більш зрілим вугіллям має підвищену активність по відношенню до молекулярного кисню.

Вплив металів змінної валентності повинен позначатися на інтенсивності розпаду перекисів:



Розпад перекисів ініціюють також кислоти. Луги повинні гальмувати цей процес. З огляду на викладене, склад золи повинен мати значний вплив на швидкість окиснення вугілля.

Радикали  $RO\cdot$  і  $\cdot OH$  надзвичайно активні, їх утворення призводить до розгалуження ланцюга. Крім того, вони здатні ініціювати полімеризацію мономерів, тобто стабільних радикалів вугілля:



Падіння швидкості реакцій окиснення цілком закономірно з точки зору радикально-ланцюгової теорії. Воно є загальним для ланцюгових реакцій з виродженим розгалуженням.

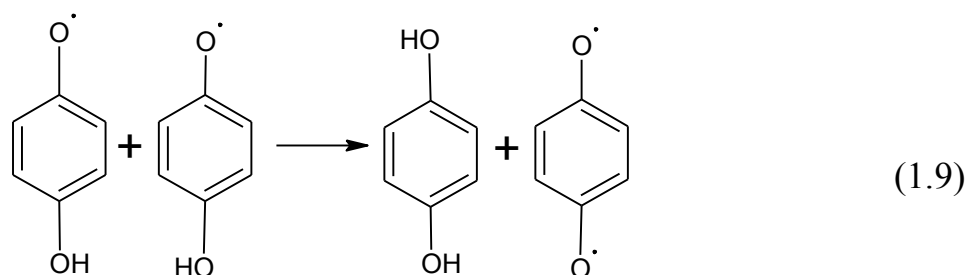
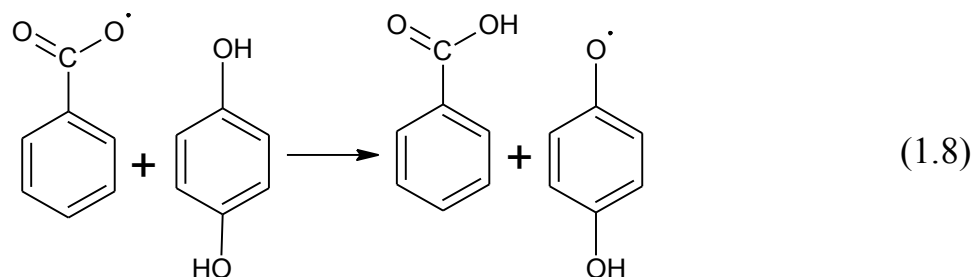
В роботі [33] показано, що швидкість утворення перекисів у вугіллі і загальний процес окиснення посилюється під дією ультрафіолетового опромінення так само, як це має місце при фотосинтезі в рідкій фазі. Можливість гальмувати окиснення вугілля методом інгібування речовинами (фенолами, амінами і ін.), здатними реагувати з радикалами, також цілком пояснювана.

Таким чином, цілий ряд фактів свідчить на користь радикально-ланцюгової теорії окиснення вугілля, спираючись на яку можна пояснити багато дискусійних питань окиснення і самозаймання вугілля. Не слід, однак, забувати, що особливості будови вугілля і умови реакцій вносять істотні зміни протягом окремих елементарних реакцій.

В вихідному вугіллі крім радикалів перекисного типу можлива присутність інших кисеньвмісних радикалів, зокрема, радикалів ароксильного типу, які можуть бути отримані з поліхінонів, фенолів і аміногруп, тобто фрагментів, в достатній кількості наявних в малометаморфізованому вугіллі.

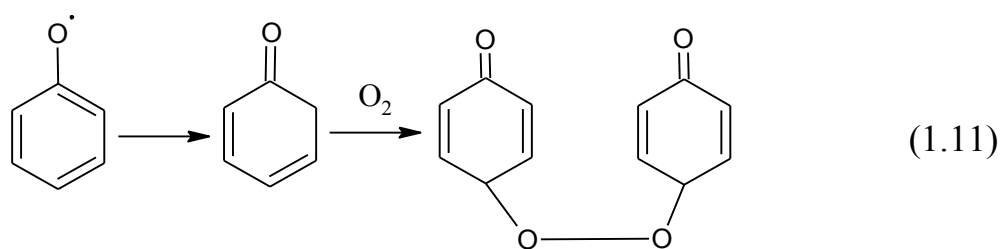
На думку В.П. Пурікової і Г.В. Харитонова [32], ароксильні радикали в вугіллі можуть утворитися внаслідок того, що пероксирадикал, будучи більш реакційноздатним в порівнянні з вільними радикалами конденсованого ароматичного ядра, стабілізується, відриваючи атом водню від фенольних,

поліфенольних і аміногруп. Спочатку утворюється монорадікал, потім бірадікал, який, також стабілізується шляхом диспропорціонування:



Приймаючи, що вільні радикали в вугіллі відносяться до арильного типу і проаналізувавши можливий механізм окиснювальних реакцій цих радикалів, автори пропонують схему перетворень радикальних фрагментів вугільної макромолекули, згідно з якою арильні радикали перетворюються в перекиси і феноли, а ароксильні – в перекиси, феноли, ефіри, кетони, хінони, альдегіди, лактони і кислоти [34–37].

Ароксиди приєднують кисень в *n*-положенні, утворюючи перекис [38]:



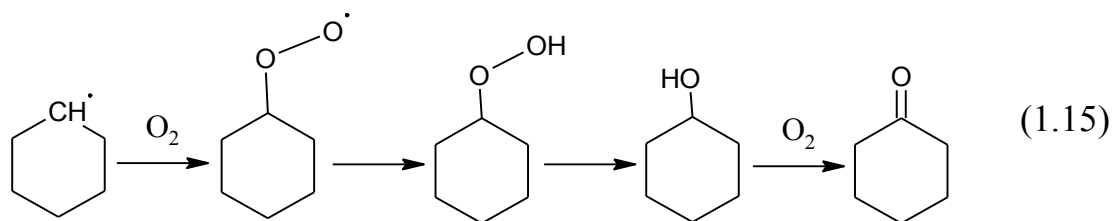
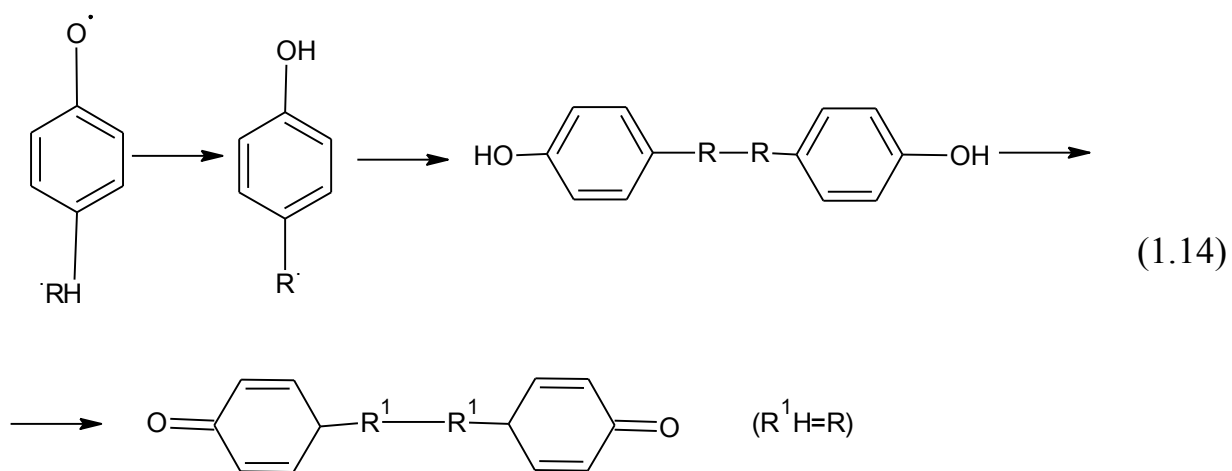
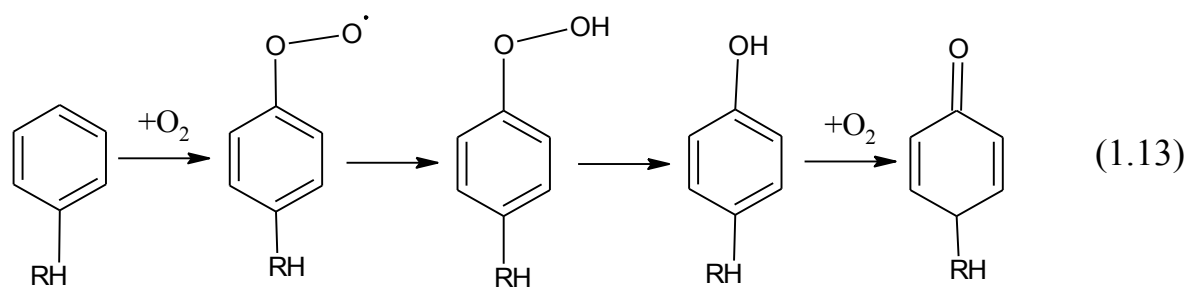
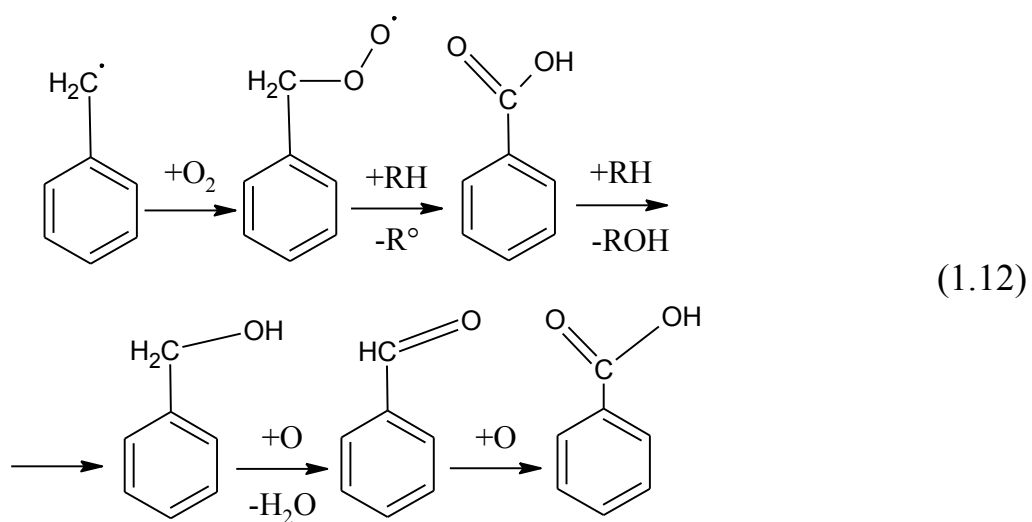
Накопичення перекисних груп призводить до утворення інших кисеньвмісних з'єднань, з чим пов'язано зменшення числа парамагнітних центрів [35].

В реакціях твердофазного окиснення міжмолекулярна взаємодія окремих структурних груп в ОМВ ускладнена внаслідок їх малої рухливості, тому найбільш імовірними є міжмолекулярні або бімолекулярні перетворення типу кисеньвмісних поверхневих з'єднань – молекулярний кисень.

Утворювані на глибоких стадіях окиснення кисеньвмісні групи повинні мати більшу реакційну здатність, ніж вихідний вуглеводень, і легко піддаватися подальшому окисненню. Дані з поглинання кисню [26] свідчать, що споживання його продовжується впродовж тривалого часу після досягнення максимуму на кінетичних кривих накопичення перекисних груп. Це означає, що витрати окисника пов'язані і з окисненням проміжних продуктів.

Таким чином, процес окиснення вугілля являє собою сукупність цілого ряду взаємозв'язаних перетворень, які побудовано на основі даних з кінетики середньотемпературного окиснення твердих палив та сучасних уявлень про їх молекулярну структуру, в якій передбачається наявність ароматичних вуглеводнів з приєднаними до них алкільними групами та неароматичними вуглеводнями:





Різні структурні фрагменти вугілля окиснюються за притаманними їм схемами. При цьому відповідні реакції можуть протікати паралельно один одному.

Реакції (1.12)–(1.15) аналогічні реакціям окиснення нафтенів, вакантних ароматичних з'єднань і їх гомологів. Схема (1.14) може бути продовженням схеми (1.13) – вона придатна для незаміщених ароматичних з'єднань або для з'єднань з сильно розгалуженою системою алкільних груп.

Схеми макроскопічних стадій утворення молекулярних продуктів в процесі окиснення мікрокомпонентів груп вітриніту і фюзиніту не відрізняються від результатів, отриманих для середніх проб вугілля. Є лише деякі відхилення в часі максимального накопичення тих чи інших кисеньвмісних груп.

Дані щодо кінетики накопичення проміжних продуктів широко використовуються при складанні сумарних схем окиснення простих органічних сполук. Не слід, однак, забувати, що стосовно до процесу окиснення природного вугілля ці схеми носять загальний характер. Вони не можуть розкрити всього різноманіття перетворень, що протікають при взаємодії твердих палив з молекулярним киснем, а відображають їх сумарний ефект, тому вимагають подальших досліджень і доповнень [10, 27, 28].

## **1.2 Способи вимірювання окиснення вугілля**

Для кількісної оцінки окиснення вугілля користуються різноманітними методами, які характеризують зміни властивостей вугілля в ході його окиснення [39]. В даний час одним з найбільш поширених в Україні методів визначення окиснення вугілля є петрографічний метод за ГОСТ 8930–94 [40].

Суть методу полягає в дослідженні під мікроскопом у відбитому світлі аншліф-брикету вугілля і кількісному визначенні за мікроознаками відносної площі вивітрилих ділянок до його загальної площі точковим методом. На приготований закріплений на предметному склі аншліф-брикет наносять

іммерсійне масло, проводять фокусування і ідентифікують за мікроознаками вугільну речовину, що знаходиться на перетині ліній окуляра при збільшенні у 250–600 разів. Окиснення аналізованої проби визначають наявністю вивітрилої маси.

Вивітрене вугілля характеризується наявністю певних мікроознак, таких як клиновидні і розгалужені тріщини. У менш окисненому вугіллі тріщини мають клиноподібну форму і розташовані на поверхні вугільних зерен (рис. 1.1). У більш окисненому вугіллі тріщини розташовані в глибині зерна і при цьому набувають гіллясту будову (рис. 1.2), а також може виникати дезінтеграція вугільного зерна. Поява дезінтеграції зерен у вугіллі вказує на велику глибину процесу окиснення.

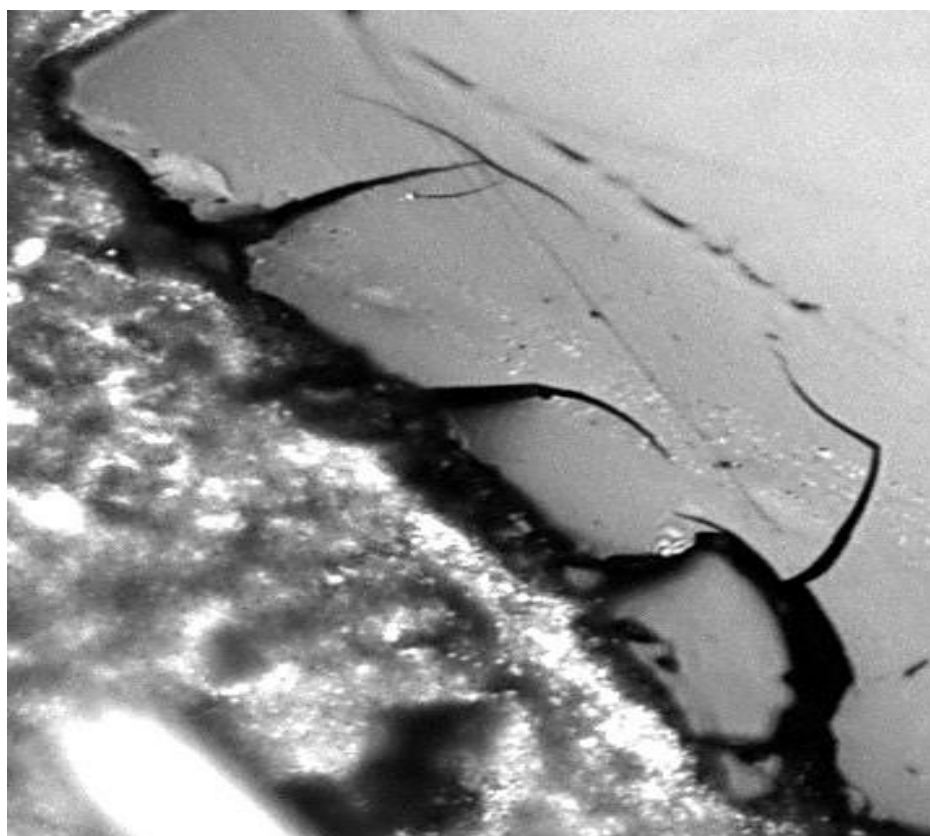


Рис. 1.1 Початкова стадія вивітрилості, поява клиноподібних тріщин

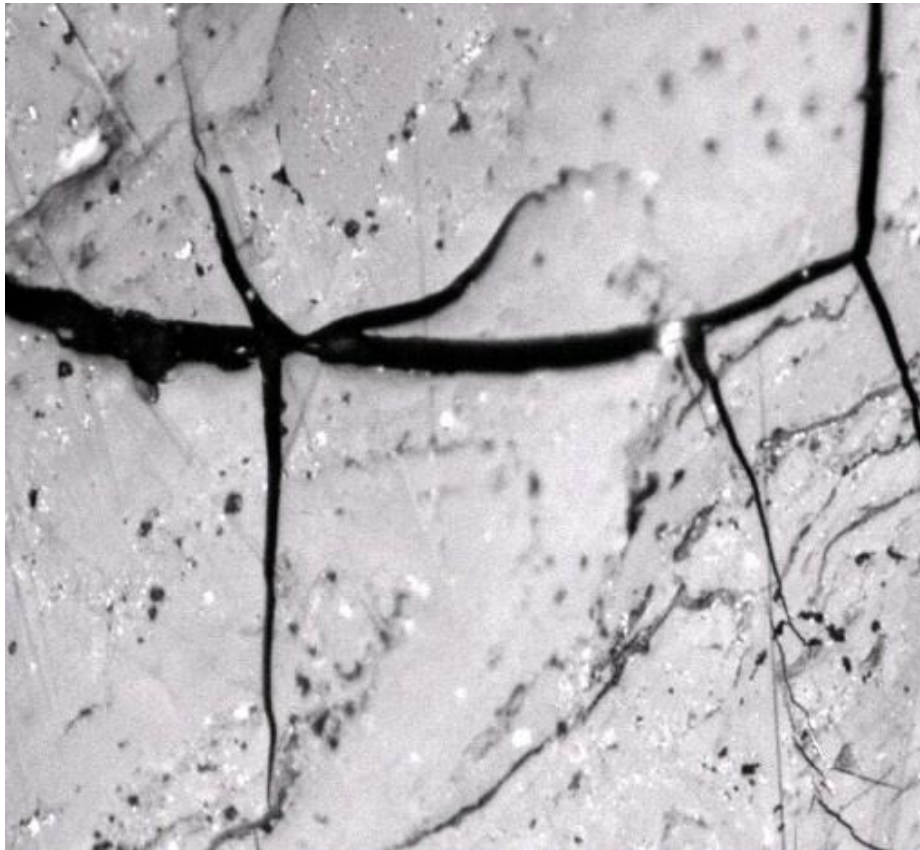


Рис. 1.2 Збільшення клиновидних і утворення гіллястих тріщин

На глибину процесу окиснення також може вказувати зниження рельєфу і наявність пустот і каверн вилугування (рис. 1.3, 1.4, 1.5), які різко виділяються чорним кольором на загальному світлому тлі полірованого вугілля.

При проведенні аналізу окремо проводять підрахунок вивітрилих і невивітрилих площ аншлиф-брикету, які потрапили на перетин ліній окуляра. Окиснення проби вугілля ( $OK_{\Pi}$ ) в процентах розраховують за формулою:

$$OK_n = \frac{B \cdot 100}{B + H}, \quad (1.16)$$

де  $B$  – число точок вивітрилих площ аншлиф-брикету;

$H$  – число точок невивітрилих площ аншлиф-брикету.

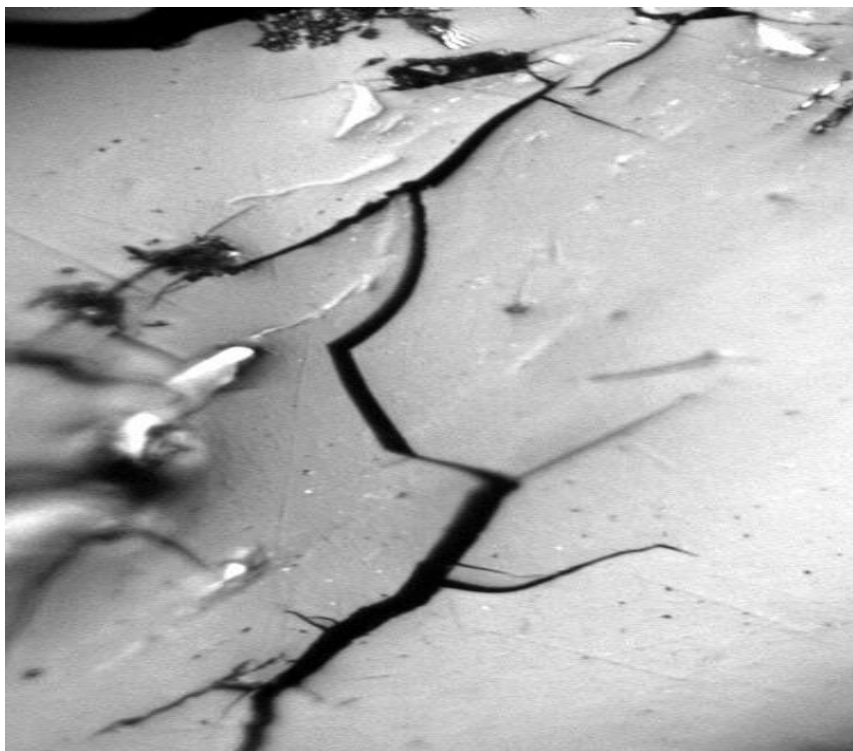


Рис. 1.3 Подальше збільшення тріщин, каверн і пустот вилуговування

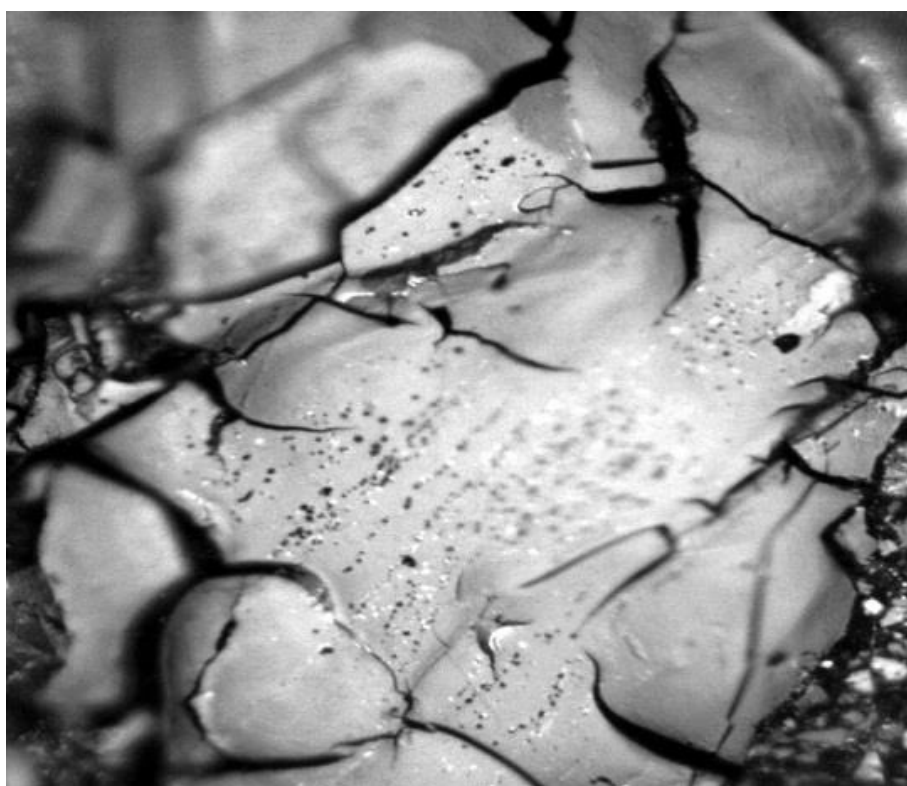


Рис. 1.4 Висока ступінь вивітрилості вугілля. Поява дезінтеграції частинок вугілля і пустот вилуговування

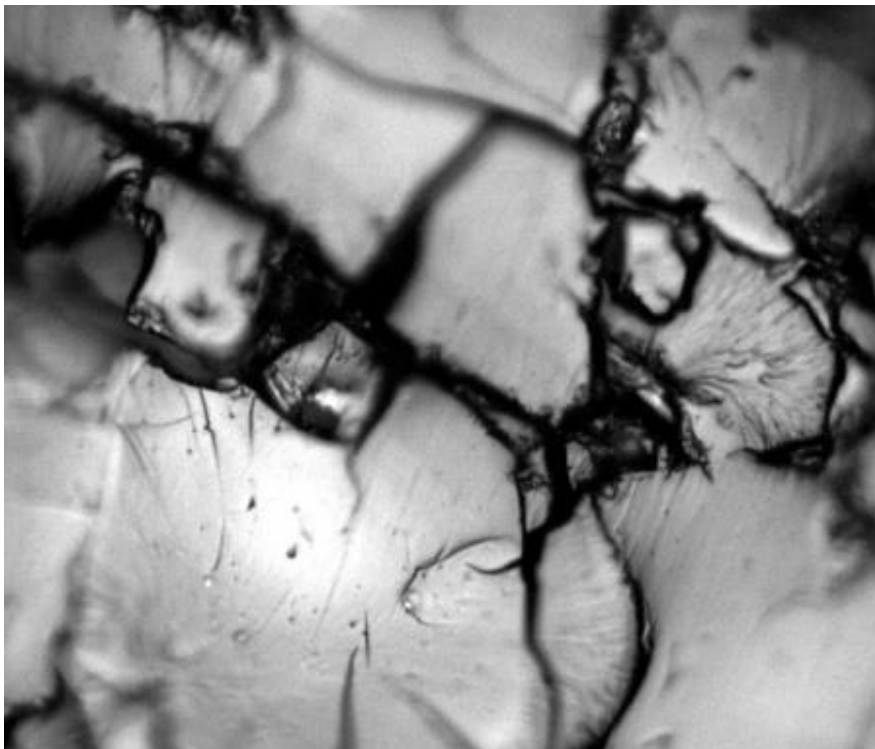


Рис. 1.5 Висока ступінь вивітрилості вугілля. Збільшення кількості тріщин і зниження рельєфу в місцях їх розвитку, що переходить в повну дезінтеграцію вугільних зерен

Остаточним результатом є середнє арифметичне результатів двох визначень.

Даний метод регламентований в деяких нормативних документах. Так, згідно з ГОСТ Р 50904–96 «Угли каменные и антрациты окисленные Кузнецкого и Горловского бассейнов. Классификация» [42], вугілля Кузнецького басейну поділяють на групи за ступенем окиснення (табл. 1.1).

Для кількісної оцінки ступеня окиснення малометаморфізованого кам'яного вугілля використовують наступну методику [43]. Підготовлений полірований брикет занурюють в пофарбований червоною фарбою розчин КОН, потім промивають його водою і точковим методом під мікроскопом визначають вміст сильно окисненого вугілля (темно-оливково-зеленого кольору), менш окисненого (світло-зеленого) і неокисненого (нефарбованого).

Таблиця 1.1 – Групи окиснення згідно ГОСТ Р 50904–96

Групи за окисненням	Зменшення теплоти згоряння на сухий беззолний стан по відношенню до неокисненого, $OK_Q$ , %	Петрографічний показник ступеня окиснення, $OK_P$ , %	Галузь застосування
I	$\leq 10$	$\leq 50$	Всі види споживання, за виключенням коксування та вугілля марки П для побутових потреб населення
II	$>10$ до 25 включно	$>50$	За згодою зі споживачем пилоподібне спалювання у стаціонарних котельних установках

Одним з недоліків петрографічних методів є деяка суб'єктивність у визначенні окиснених ділянок вугілля, а також той факт, що мікроознаки окиснення проявляються не в перший момент окиснення вугілля, а трохи пізніше, тобто початкову стадію окиснення вугілля за допомогою петрографічного методу зафіксувати неможливо [44, 45]. Крім того, як зазначається в роботі [46], метод аншліфа для більшості окисненого вугілля абсолютно неприйнятний внаслідок його підвищеної гігроскопічності (неможливо виготовити аншліф-брикет).

Метод інфрачервоної спектроскопії дозволяє дати оцінку ступеня окиснення вугілля [47]. В основу даного методу покладено визначення ступеня окиснення вугілля  $K_o$  як поєднання оптичних густин  $D_{3040}$ ,  $D_{1690}$ ,  $D_{1260}$ :

$$K_o = D_{1690} / (D_{1260} + D_{3040}), \quad (1.17)$$

де:  $K_o$  – ступінь окиснення вугілля;

$D_{1690}$ ,  $D_{1260}$ ,  $D_{3040}$  – оптичні густини поглинання, що відображають кількість карбонільних груп, аліфатичних вуглець-водневих зв'язків і вуглець-водневих ненасичених зв'язків відповідно.

При вимірі ступеня окиснення вугілля користуються такою градуіровкою:

- до 0,50 ум. од. – вугілля неокиснене;
- 0,50–0,53 ум. од. – вугілля з помітними ознаками окиснення;
- 0,53–0,60 ум. од. – істотне окиснене вугілля;
- > 0,60 ум. од. – глибоке окиснення вугілля.

Варто відзначити обґрунтованість розробленої авторами градації вугілля за ступенем його окиснення. Однак складність методики і використовуваної апаратури, на нашу думку, ускладнює широке поширення цього методу.

Хімічні методи [48–50] оцінки окиснення полягають у визначенні сумарного вмісту активних кисневмісних груп, збільшення кількості яких в вугіллі вказує на підвищення ступеня його окиснення.

Хімічні методи визначення активних кисеньвмісних груп у вугіллі досить ускладнені поліфункціональним характером речовин вугілля, гетерогенним середовищем реакцій, різним просторовим розташуванням груп в залежності від марки вугілля та інше. Внаслідок вищесказаного, хімічні методи визначення окиснення вугілля використовуються рідко.

Необхідно відзначити, що в США використовується метод визначення окиснення вугілля шляхом оцінки оптичної густини його лужних екстрактів [51].

Суть методу полягає у вилученні розчином гідроксиду натрію присутніх в окисненому вугіллі гумінових кислот. Ступінь окиснення оцінюється колориметричним вимірюванням пропускання світла через екстракт розчину. Для цього наважку досліджуваного вугілля масою 1 г розташовують у стакані ємністю 400 см<sup>3</sup> і додають 100 см<sup>3</sup> 1 н розчину NaOH і одну краплю змочувача. Протягом 3–4 хв. розчин нагрівають до температури 98 °С і витримують протягом 3 хв., періодично помішуючи скляною паличкою, після чого склянку знімають з нагрівальної поверхні і дають розчину охолонути при кімнатній



температурі протягом 30 хв. Остиглий розчин фільтрують, а фільтрат доводять дистильованою водою до 80 см<sup>3</sup>.

Замір інтенсивності поглинання випробуваного зразка виконують при товщині поглинаючого розчину 17 мм і довжині світлової хвилі 520 нм. Якщо товщина поглинаючого розчину відмінна від 17 мм, для можливості порівняння результатів, необхідно провести перерахунок відповідно до закону Бера за формулами:

$$A_x = \lg\left(\frac{T_x}{100}\right), \quad (1.18)$$

$$A_{17} = A_x \cdot \left(\frac{17}{b_x}\right), \quad (1.19)$$

$$T_{17} = (10^{-A_{17}}) \cdot 100, \quad (1.20)$$

де:  $T_x$  – рівень пропускання, отриманий під час аналізу, %;

$A_x$  – рівень поглинання, який відповідає  $T_x$ , %;

$b_x$  – товщина поглинального шару при визначенні, мм;

$A_{17}$  – рівень поглинання при товщині поглинального шару, який дорівнює 17 мм;

$T_{17}$  – розрахований рівень пропускання при товщині поглинального шару 17 мм.

Даний метод заснований на екстракції присутніх в окисненому вугіллі гумінових кислот за допомогою розчину гідроксиду натрію з подальшим колориметричним визначенням оптичної густини (довжина хвилі 520 нм, товщина кювети 17 мм) отриманого екстракту.

Інтенсивність кольору екстракту, отриманого при розчиненні гумінових кислот, є функцією ступеня окиснення, при цьому, прийнята така класифікація ступеня окиснення вугілля (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Класифікація ступеню окиснення вугілля за [51]

Ступінь пропускання, %	Висновок
>90	Вугілля не окиснене. Може використовуватися для виробництва металургійного коксу.
Від 80 до 90	Вугілля знаходиться на початковій стадії окиснення, на що необхідно зважати при його подальшому зберіганні та використанні.
<80	Вугілля окиснене, що може бути причиною низької якості коксу.

Відомо також, що для оцінки ступеня окиснення вугілля можна скористатись методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) з визначенням кількості парамагнітних центрів. Цей метод використовували в роботах [26, 37, 52].

Визначення перекисних з'єднань проводилось за реакцією з гідрохіноном [53]. Наважку вугілля масою 0,5 г крупністю менше 0,25 мм поміщали до конічної колби ємністю 50 см<sup>3</sup> з притертою коркою. До наважки вугілля піпеткою приливали 20 см<sup>3</sup> 1 %-ного розчину гідрохінону. Вміст колби перемішували впродовж 4 год. на механічному струшувачі, відфільтровували, а осад промивали 2–3 рази дистильованою водою, підігрітою до 40 °С.

Фільтрат від кожного випробування (у кількості 150 см<sup>3</sup>) з промивними водами збирали до конічної колби на 250 см<sup>3</sup>, підкислювали 10 см<sup>3</sup> 2 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, потім піпеткою до фільтрату додавали 20 см<sup>3</sup> 10 %-ного розчину КJ. При цьому виділявся йод, який після 30 хв. витримки титрували 0,001 н розчином тіосульфату Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у присутності індикатора – крохмалю до зникнення забарвлення.

Розрахунок вмісту активного кисню (перекисних груп) проводили за формулою:

$$X = \frac{a-b}{m}, \quad (1.21)$$

де  $X$  – перекисне число;

$a$  – кількість тіосульфату, витраченого на титрування в основному досліді, см<sup>3</sup>;

$b$  – кількість тіосульфату, витраченого на титрування в глухому досліді, см<sup>3</sup>;

$m$  – наважка вугілля.

Вміст перекисних груп виражається в м·екв/100 г горючої маси вугілля.

Для визначення схильності вугілля до окиснення застосовувався метод МакНДІ-СхідНДІ. Цей метод заснований на визначенні інтенсивності окиснення вугілля при проходженні через нього кисню повітря в умовах рівномірного підвищення температури його нагріву. За показник ступеня схильності вугілля до окиснення прийнята газова характеристика  $S$ , підрахована за кількістю поглиненого вугіллям кисню повітря і вуглекислого газу, який виділився в стадії інтенсивного окиснення вугілля. Більш схильне до самозаймання вугілля характеризуються більш високим показником  $S$  [54].

Зазначена методика включає наступну послідовність дій. У окиснювальну ємність поміщають 100 г вугілля крупністю 0,30–0,43 мм. Ємність встановлюється в масляну баню і нагрівається до 120 °С зі швидкістю 25 °С на годину. Крізь окиснювальний апарат рівномірно зі швидкістю 10 дм<sup>3</sup>/год пропускається повітря. На вихідному струмені з окиснювальних судин відбираються проби газу і аналізуються на вміст CO<sub>2</sub> і O<sub>2</sub>. За результатами газового аналізу підраховується кількість кисню, який прореагував з вугіллям і значення показника  $S$ .

Кількість кисню, який прореагував визначають за формулою:

$$-\Delta O_2 = 1,264(20,9 - O_2) - 0,264 \cdot CO_2, \quad (1.22)$$

де  $-\Delta O_2$  зменшення кисню у вихідному струмені з окиснювальної ємності, %;

–  $O_2$  – вміст кисню у вихідному струмені (за аналізом), %;

–  $CO_2$  – вміст вуглекислого газу у вихідному струмені (за аналізом), %.

Визначення показника схильності вугілля до окиснення  $S$ , наприклад, при температурі 90–100 °С проводиться таким чином. У пробах газу, відібраних при 90 і 100 °С, визначається вміст  $CO_2$  і  $O_2$ . Потім за формулою (1.22) підраховується зменшення кисню у вихідному струмені ( $-\Delta O_2$ ) для температур 90 і 100 °С. Після цього знаходиться середнє арифметичне значення для інтервалу температур (90–100) °С:

$$\frac{\Delta O_{2,90^\circ} + \Delta O_{2,100^\circ}}{2}. \quad (1.23)$$

Далі визначається різниця між вмістом  $CO_2$  в газі, відібраному при 100 і 90 °С:

$$CO_{2,100^\circ} - CO_{2,90^\circ} = CO_{2,100-90^\circ}. \quad (1.24)$$

Показник схильності вугілля до окиснення  $S$  знаходиться зі співвідношення:

$$S = \frac{\Delta O_{2,90^\circ} + \Delta O_{2,100^\circ}}{2} (CO_{2,100^\circ} - CO_{2,90^\circ}). \quad (1.25)$$

Ступінь окиснення вугілля можна виразити також співвідношенням

$$\frac{H_{OH}^{daf}}{H^{daf}} \cdot 1000, \text{ де } H_{OH}^{daf} - \text{вміст водню, що входить до гідроксильних груп; } H^{daf}$$

– вміст водню в органічній масі вугілля. Встановлено, що середнє значення ступеня окиснення за розрахованим показником добре виражає глибину окиснення вугілля [55].

У фундаментальній праці [26] наведені дані щодо зменшення числа парамагнітних центрів зі збільшенням ступеня окиснення вугілля, при цьому ступінь окиснення вугілля визначався петрографічним методом. Також в цій роботі вказується, що при окисненні вугілля в ізотермічних умовах зміна концентрації парамагнітних центрів залежить від температури процесу і ступеня метаморфізму вугілля, але при цьому характер зміни загальний: зі збільшенням часу окиснення концентрація ПМЦ зростає, а досягнувши максимуму, починає знижуватися.

Ряд дослідників [43, 45, 48, 56] використовували метод люмінесценції бензольних витяжок вугілля для судження про його окиснення. Джерелом ультрафіолетових променів була ртутно-кварцова лампа, розташована у верхній частині приладу, розділеного на дві частини горизонтальною перегородкою з отвором для світлофільтру, який пропускає промені з довжиною хвилі 300–400 нм. Під світлофільтром були розташовані досліджувані бензольні витяжки вугілля.

Для отримання бензольної витяжки наважка вугілля масою 20 г розтирається в порошок, що проходить через сито з розміром отворів 0,25 мм. Вугілля висипається в стаканчик для центрифугування і заливається 60 см<sup>3</sup> бензолу. Вміст стаканчика центрифугується протягом 30 хв. При цьому, частки вугілля осідають, а екстракт зливається в ампулу з подальшим визначенням його кольору. Показник окиснення вугілля визначався на підставі кольору його бензольної витяжки.

Значна кількість методів визначення окиснення заснована на визначенні температури початку швидкого розігріву («ініціальна температура») або займання вугілля в струмі повітря або кисню, або в присутності твердих окиснювачів. До цієї групи належать методи, які детально розглянуті в роботах [23, 57].

Найбільший інтерес представляє метод, запропонований Зашкварою В.Г. і Кримом В.С. [58] і заснований на роботах Веселовського В.С., Орлеанської Г.Л. і Терпогосової О.А. [23]. В даний час він відомий як метод оцінки ступеня окиснення вугілля згідно ІГС-УХІН [49]. Відповідно до цього методу для характеристики ступеня окиснення випробуваного вугілля визначають максимальну і мінімальну температури його займання, які отримують шляхом добавки до наважки вугілля бензидину, що має властивість відновлювати первинну температуру займання свіжого неокисненого вугілля (максимальна температура), і шляхом низькотемпературного окиснення вугілля перекисом водню (мінімальна температура). На підставі отриманих результатів встановлюють ступінь окиснення вугілля (%) за формулою:

$$\text{Ступінь окиснення} = \frac{T_{B1} - T_B}{T_{B1} - T_{B2}} \quad (1.26)$$

де  $T_{B1}$  – максимальна температура займання суміші вугілля з бензидином (температура займання неокисненого вугілля), °С;

$T_{B2}$  – мінімальна температура займання, тобто температура займання вугілля, окисненого перекисом водню, °С;

$T_B$  – температура займання досліджуваного вугілля, °С.

Для спрощення оцінюють тільки різницю температур між максимальною температурою займання за бензидином і температурою займання досліджуваного вугілля,  $\Delta t$ , °С:

$$\Delta t = T_{B1} - T_B, \quad (1.27)$$

де  $\Delta t$  – показник окиснення, °С.

Критерієм показника окиснення [59] є умовна шкала, згідно з якою:

- при значеннях показника окиснення  $\Delta t$  менше 7 °С вугілля не окиснене;
- від 7 до 12 °С вугілля частково окиснене;

– вище 12 °С вугілля окиснене.

Автори робіт [60–62] відзначили хорошу чутливість і відтворюваність цього методу навіть на ранніх стадіях окиснення вугілля.

Основним недоліком перерахованих вище методів, є відсутність чіткого взаємозв'язку стадії окиснення вугілля зі зміною його технологічних властивостей (технічний аналіз, пластично-в'язкі властивості, петрографічний склад і ін.), що необхідно для науково-обґрунтованої оцінки технологічної цінності вугілля різного ступеня окиснення.

### **1.3 Вплив окиснення на технологічні властивості вугілля**

Численними роботами виявлено, що окиснення призводить до погіршення показників якості вугілля. Так, в процесі окиснення вугілля відбувається зміна його гранулометричного складу (зниження середньої крупності). У вугіллі Донецького басейну кількість дрібних класів крупності 0–10 мм при тривалому зберіганні збільшувалася на 2–6 % в залежності від характеристики вугілля [63]. Зміна гранулометричного складу вугілля Кузнецького і Карагандинського басейнів при зберіганні у відкритих штабелях показано в табл. 1.3 [64].

Аналіз даних таблиці 1.3 показує, що подрібнення вугілля при його тривалому зберіганні відбувається, головним чином, в результаті розпаду великих (розміром більше 50 мм) класів.

Вплив окиснення на гранулометричний склад вугілля було перевірено на пробах, що піддавалися окисненню протягом двох діб за температурою 130–140 °С [65]. Результати зміни гранулометричного складу в процесі окиснення наведені в табл. 1.4.

Ці дані підтверджують факт переважного розпаду великих часток на дрібніші при окисненні вугілля: вміст зерен більше 3 мм зменшилося на 1,4 % при відповідному збільшенні вмісту зерен розміром 1,5–3 і 0,5–1,5 мм.

Таблиця 1.3 – Зміна гранулометричного складу Кузнецького і  
Карагандинського вугілля при зберіганні

Марка	Термін зберігання, доба	Гранулометричний склад (мм), %			
		> 50	50–13	13–3	<3
Г	Початкова	10,5	19,8	41,6	28,1
	45	6,6	20,0	42,3	31,1
Ж	Початкова	0,3	2,8	32,3	64,9
	190	–	3,1	27,0	69,9
Ж	Початкова	1,1	2,7	49,1	47,1
	170	0,4	3,0	36,3	60,3
КЖ	Початкова	4,0	20,8	30,1	45,1
	200	1,9	16,9	24,5	56,7
К	Початкова	10,8	22,8	28,2	38,2
	200	6,4	23,5	31,1	39,0
	20	14,6	34,0	29,9	21,5

Таблиця 1.4 – Вплив окиснення вугілля на його гранулометричний склад

Проба вугілля	Гранулометричний склад (мм), %			
	>3,0	1,5–3,0	0,5–1,5	<0,5
Початкова	20,2	21,9	31,9	26,0
Окиснена	18,8	22,7	32,5	26,0

Зміна гранулометричного складу при окисненні призводить до зміни насипної густини вугілля. Збільшення насипної густини вугільної шихти Кемеровського заводу після 3,5 місяців зберігання склало 3,7 %.

В результаті окиснення тієї ж шихти в сушильній шафі за температурою 130–140 °С протягом 72 годин його насипна густина збільшилася на 8,5–10,6 % [65].



В роботі [64] наведені результати експерименту, в результаті якого встановлено, що в початковий період зберігання вугілля в штабелях протягом 30–45 діб насипна густина в залежності від марки вугілля збільшується на 3–14 %; при зберіганні від 45 до 60 діб вона зменшується, особливо у вугілля марки «Г» і «ДГ»; в подальшому, при зберіганні 90–135 діб, насипна густина знову підвищується на 2–5 % в залежності від марки вугілля і умов зберігання.

Характерною ознакою окиснення вугілля є помітне підвищення вмісту гігроскопічної вологи [23, 66, 67], причому, за даними [23] зміна гігроскопічної вологи в результаті окиснення є різною для вугілля різних марок (табл. 1.5).

Виходячи з даних, наведених в табл. 1.5, можна відзначити, що вміст гігроскопічної вологи у вугіллі збільшується при його окисненні, але величина зростання вологи виявляється різною для різного вугілля.

Таблиця 1.5 – Зміна гігроскопічної вологи при окисненні вугілля (%)

Проба вугілля	Марка вугілля					
	Д	Г	Ж	К	ПС	П
Початкова	7,5–10,0	6,0	0,7–1,1	0,6–0,8	0,6–0,7	0,8–1,0
Окиснена	10,0–15,0	9,0	1,4–3,4	1,0–3,0	1,0–3,0	1,0–5,0

Зазначена вище тенденція зростання гігроскопічної вологи підтверджується в роботі [68]. Збільшення окиснення вугілля, виражене вмістом в них гідроксилів,  $K \text{ м·екв}$  (рис. 1.6), супроводжується збільшенням вмісту аналітичної і гігроскопічної вологи.

Можна відзначити також однозначну думку більшості зарубіжних дослідників щодо збільшення вологи вугілля внаслідок процесу окиснення [69–74].

Виконаними дослідженнями встановлено, що збільшення аналітичної вологи у вугіллі більше 4 %, викликане його окисненням, призводить до погрешностей розрахунку  $A^d$ ,  $S_t^d$ ,  $V^d$  і  $V^{daf}$ , що перевищує допустимі відповідними нормативними документами розбіжності між визначеннями в одній лабораторії [75].

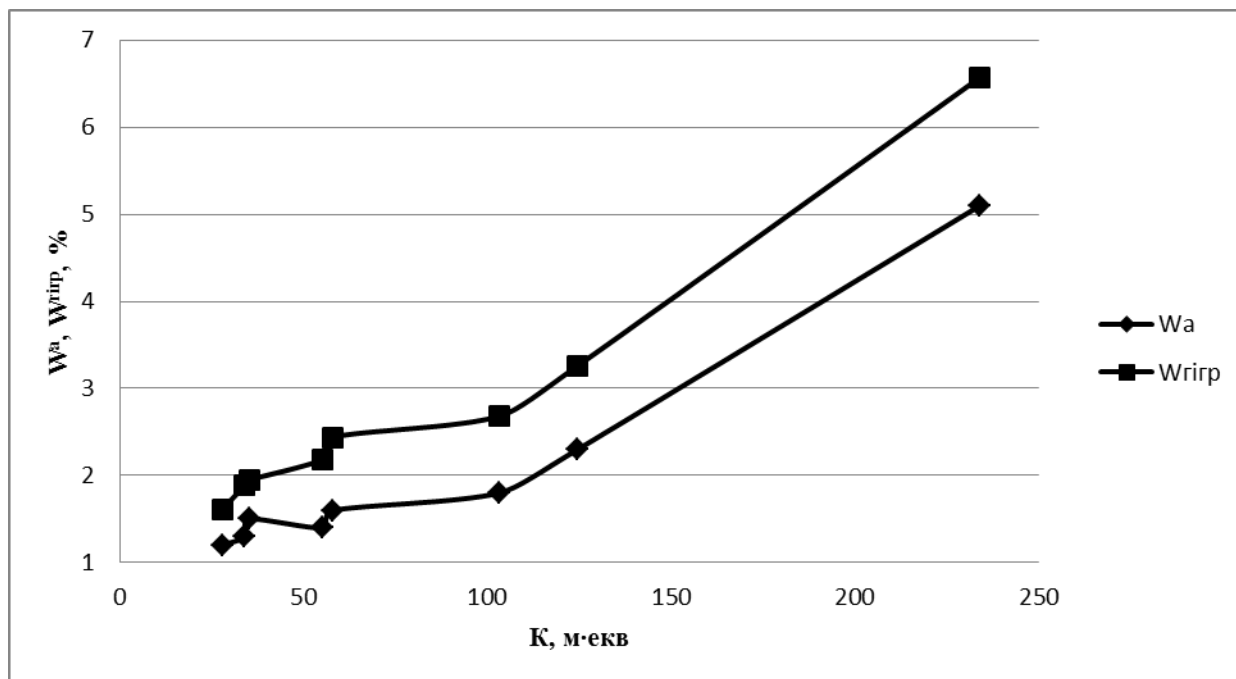


Рис. 1.6 Вплив окиснення на показники:  $W^{гip}$ ,  $W^a$

Зольність вугілля за даними робіт [64, 69–77] при його окисненні практично не змінюється.

Дані про зміну вмісту загальної сірки в донецькому газовому вугіллі при його зберіганні в штабелі наведені на рис. 1.7. Зниження вмісту загальної сірки відбувається, ймовірно, в результаті окиснення піриту з утворенням сульфату заліза і виділенням діоксиду сірки.

В наступний час відсутня єдина позиція з приводу зміни виходу летких речовин вугілля при його окисненні. У той час як частина дослідників показують збільшення виходу летких речовин в процесі окиснення вугілля [69, 71, 78, 79], інша частина вчених доводять зворотне [80, 81].

За даними [82] вихід летких речовин при окисненні змінюється неоднаково для різного вугілля: для донецького вугілля марок Д, Г, Ж при окисненні спостерігалось зменшення виходу летких речовин; для вугілля марок ПС і П деяке підвищення.

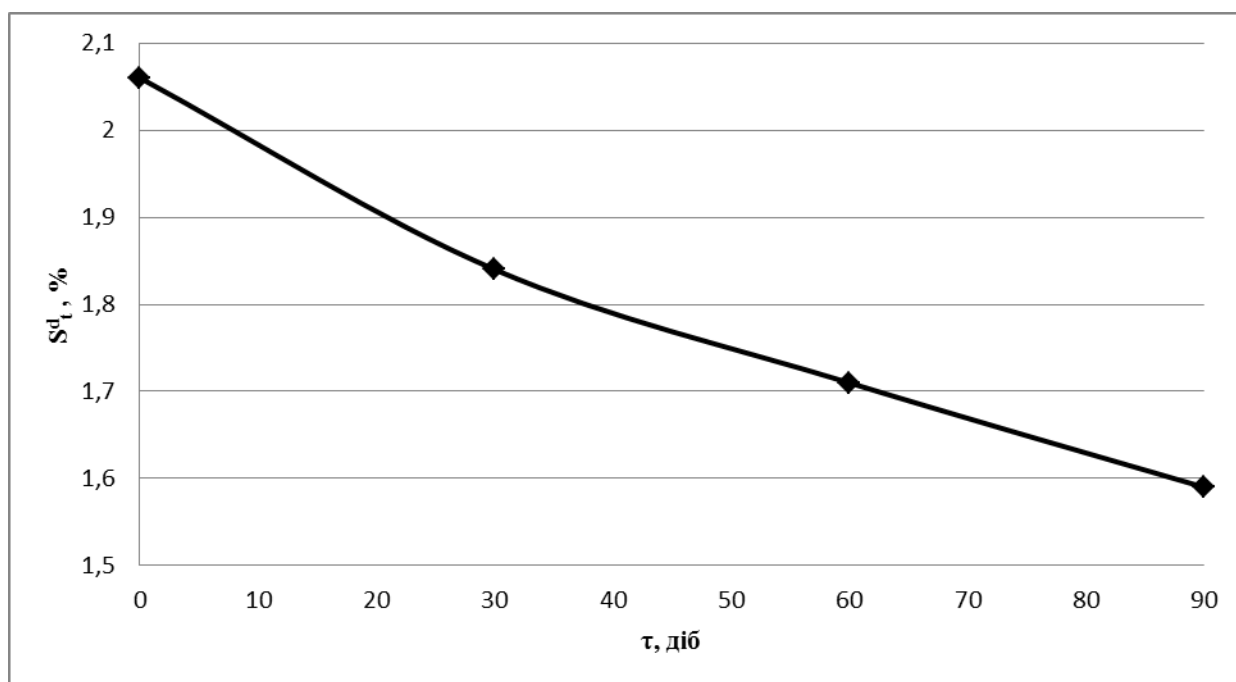


Рис. 1.7 Зміна вмісту загальної сірки при зберіганні газового вугілля

Вихід летких речовин для Кузнецького і Карагандинського вугілля при зберіганні в штабелях [64] змінюється незначливо. Так, при зберіганні Кузнецького вугілля протягом трьох, чотирьох і навіть шести місяців вихід летких речовин з вугілля всіх марок знизився на 0,29–1,25 %, а при зберіганні Карагандинського незбагаченого вугілля протягом 50 діб всього на 0,3 %.

Дані таблиці 1.6 свідчать, що вихід летких речовин, на відміну від односпрямованого збільшення аналітичної вологи, в процесі окиснення змінюється неоднаково у вугіллі різної стадії метаморфізму.

Для менш метаморфізованого вугілля (серія 1, 2) характерно зменшення, а для більш метаморфізованого – збільшення виходу летких речовин [60]. Дослідження, проведені авторами роботи [66], свідчать, що для малометаморфізованого вугілля ( $V^{daf}=37,7\text{--}38,4\%$ ) окиснення призводить до зниження виходу летких речовин на 3,8–4,5 % абс.

В роботі [82] запропоновано формули прогнозу виходу летких речовин за показниками петрографічного і спектрального аналізів:

Таблиця 1.6 – Вплив окиснення на вміст води і вихід летких речовин вугілля  
різної стадії метаморфізму

Номер серії	Номер проби	Умовний показник люмінісценції <sup>1</sup>	$W^a$ , %	$V^{daf}$ , %
1	1	6	6,69	37,19
	2	16	4,15	40,15
	3	19	2,66	40,87
	4	22	2,68	40,53
2	1	6	8,57	29,60
	2	24	3,63	33,49
	3	31	1,65	34,57
	4	30	0,99	34,02
3	1	6	5,69	24,55
	2	19–20	3,55	20,66
	3	24–25	0,86	16,17
4	1	7	13,81	27,00
	2	16	2,21	16,80
	3	24	1,24	14,92
5	1	8	6,35	24,83
	2	20	2,91	18,63
	3	26	0,80	16,32

$$V^{daf} = 58,881R_o - 63,338R_o^2 + 18,01 R_o^3 + 0,297CK - 0,108(R_o \cdot CK) + \quad (1.28)$$

$$+ 5,749P_e - 0,090(R_o \cdot CK \cdot P_e) - 1,791K_o + 4,896,$$

де  $R_o$  – середній показник відбиття вітриніту, %;

$CK$  – сума спікливих компонентів, %;

$P_e$  – відновлення коксівного вугілля, відн. од. ;

$K_o$  – ступінь окиснення вугілля, відн. од.

Відповідно до робіт [83–86] можна констатувати, що існують різні думки, щодо поведінки показника відбиття вітриніту.

<sup>1</sup> Менше значення показника відповідає більш окисненому вугіллю

При тривалому зберіганні вугілля показник відбиття вітриніту змінюється, але без чітко вираженого знака (позитивного або негативного).

Дослідження окисненого вугілля показало [87], що на початковій стадії окиснення відбувається зниження показника відбиття вітриніту, а при більш глибокому окисненні він зростає. У табл. 1.7 наведені дані, що показують несистемну зміну показника відбиття вітриніту при штучному окисненні вугілля різної стадії метаморфізму.

Таблиця 1.7 – Зміна показника відбиття вітриніту при окисненні

Тривалість окиснення, місяц	Показник відбиття вітриніту, $R_0$ , %			
Початкове вугілля	0,78	1,08	1,12	1,59
0,5	0,74	1,10	1,11	1,67
1	0,82	1,17	1,05	1,73
2	0,80	1,09	1,11	1,70
3	0,81	1,17	1,10	1,72

Необхідно відзначити, що ряд дослідників отримали дані, що доводять, що показник відбиття вітриніту збільшується при окисненні вугілля в діапазоні температур від 100 до 200 °C [88, 89]. Щодо петрографічного складу вугілля, то окиснення вугілля не призводить до його істотної зміни [66, 67], хоча в роботі [90] відзначається, що вітриніт найбільш схильний до окиснення в порівнянні з іншими мацералами.

Пластично-в'язкі властивості, що характеризують поведінку вугілля в процесі знаходження його в пластичному шарі в інтервалі температур від 350 до 550 °C, є вкрай чутливими по відношенню до зміни структури вугілля в результаті його окиснення [91].

В роботі [92] зазначено, що накопичення кисеньвмісних груп призводить до зниження спікливості аж до повної її втрати.

Встановлено, що при 10-годинному окисненні в струмені кисню за температурою 140 °C товщина пластичного шару досліджуваного вугілля

знизилась на 17 мм (з 27 до 10 мм), а пластометрична усадка підвищилася з 8 до 34 мм [93].

Дослідженнями Кузнецького і Карагандинського вугілля показано [64], що помітне зниження товщини пластичного шару для вугілля марки Ж1 при штучному окисненні за температурою 75 °С настає після 32 год, а для вугілля марки К – 56 год. При штабельному зберіганні все досліджене Кузнецьке і Карагандинське вугілля, за винятком вугілля Байдаєвського родовища, змінили пластометричні показники в межах відхилень, що допускаються при паралельних визначеннях (табл. 1.8).

Таблиця 1.8 – Зміна пластометричних показників вугілля при зберіганні в штабелі

Марка	Тривалість зберігання, діб	Пластометричні показники, мм	
		<i>x</i>	<i>y</i>
Г	Початкове	40	16
	45	43	16
Ж	Початкове	–3	32
	180	–2	30
Ж	Початкове	15	32
	170	26	24
КЖ	Початкове	17	22
	150	20	21
К	Початкове	21	17
	35	22	17

В роботі [94] наведені дані відносного зниження товщини пластичного шару ( $\Delta y$ , %) вугілля різних марок в залежності від тривалості його зберігання ( $T_3$ ) та ступеня окиснення  $K_O$  (рис. 1.8, 1.9).

Графічні залежності (рис. 1.8. 1.9) описують рівняння 1.29, 1.30, для яких коефіцієнти детермінації дорівнюють 0,8599 та 0,9231 відповідно:

$$\Delta y, \% = 0,2239TЗ + 2,9234, \quad (1.29)$$

$$\Delta y, \% = 0,5702K_0 + 5,5181, \quad (1.30)$$

де  $TЗ$  – тривалість зберігання вугілля, діб;

$K_0$  – ступінь окиснення [46].

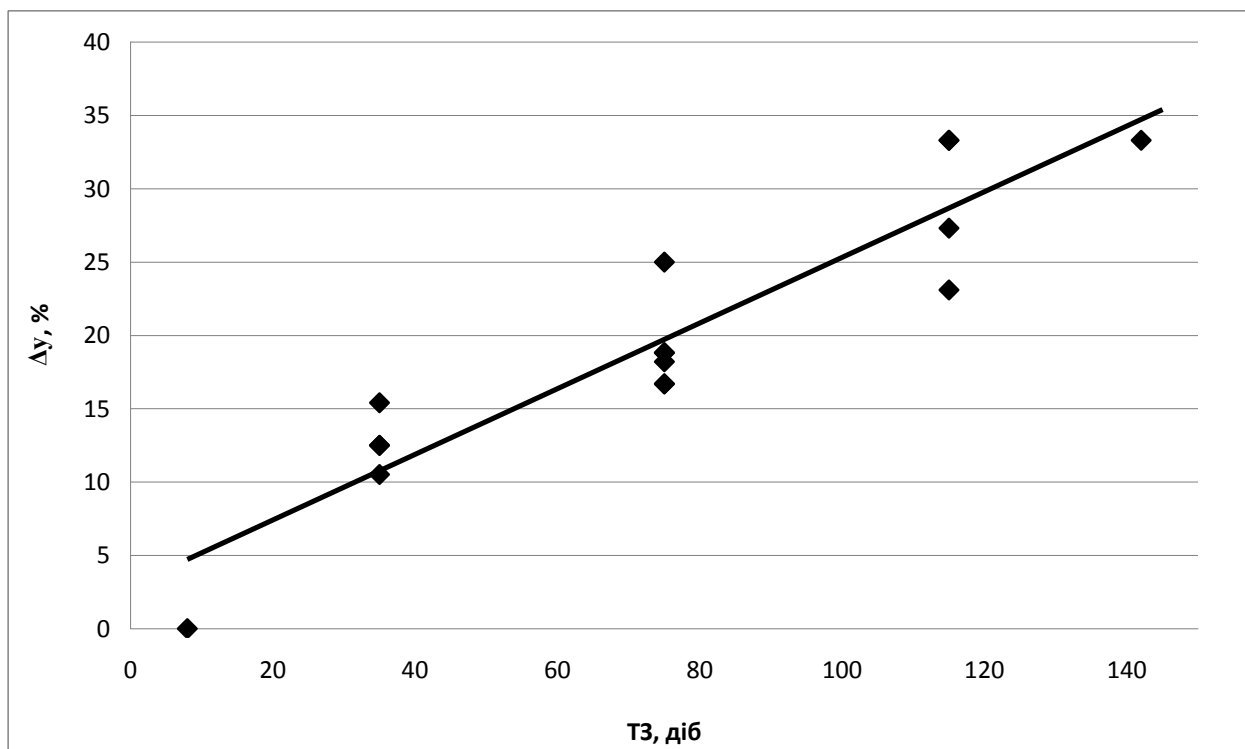


Рис. 1.8 Зміна товщини пластичного шару (%) в залежності від тривалості зберігання вугілля

Таким чином, зміна товщини пластичного шару, виражена в відносних відсотках, знаходиться в лінійній залежності від тривалості зберігання і ступеня окиснення дослідженого вугілля.

Крім того, в роботі [94] наведені рівняння, що описують вплив окиснення і показників якості вугілля на величину товщини пластичного шару (або її зміну):

$$y = 498,054R_o - 371,90 R_o^2 + 89,248 R_o^3 + 0,4603 CK - 0,215(R_o \cdot CK) + 18,973 \Pi_{\epsilon} - 24,95 K_o - 210,567, \quad (1.31)$$

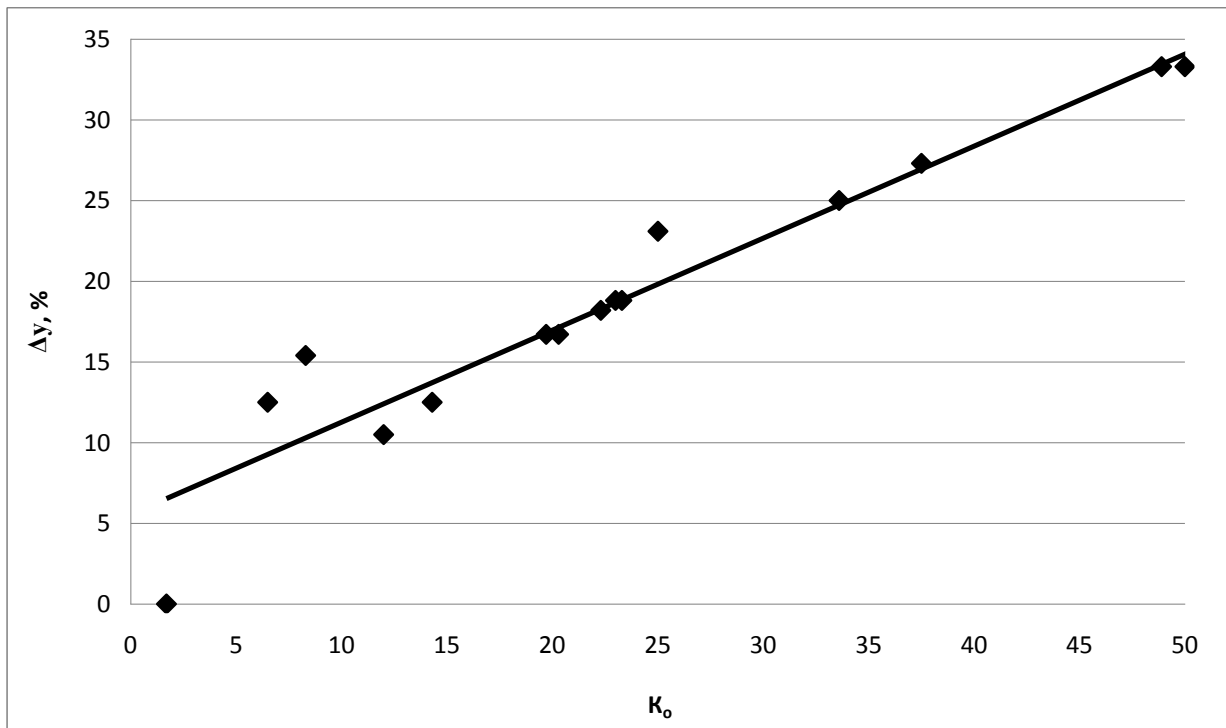


Рис. 1.9 Зміна товщини пластичного шару (%) в залежності від ступеня окиснення вугілля

(1.32)

$$\Delta y = 7,423R_o - 3,363R_o^2 + (1,813 \cdot CK)10^{-2} - 1,225K_o + 0,0242TЗ - 2,963,$$

де  $y$  – товщина пластичного шару, мм;

$R_o$  – показник відбиття вітриніту, %;

$CK$  – вміст спікливих компонентів, %;

$K_o$  – ступінь окиснення вугілля, відн. од. ;

$\Pi_{\epsilon}$  – відновлення коксівного вугілля, відн. од. ;

$TЗ$  – тривалість зберігання вугілля, год.

Для встановлення зв'язку між товщиною пластичного шару і показником окиснення  $\Delta t$  (метод ІГС–УХІН) були досліджені 783 пластові і товарні проби



вугілля, відібрані переважно в Прокоп'євському районі Кузнецького басейну і частково у Киселівському і Томь-Усінському районах [95].

При обробці результатів дослідження виявилось, що експериментальні точки для зазначеної вибірки розбилися на групи, утворивши сімейство прямих ліній з кутом нахилу 35–37 °С. Кожна з цих ліній представляє залежність між товщиною пластичного шару  $y$  і показником окиснення  $\Delta t$  для окремої марки і технологічної групи вугілля. Загальне рівняння ліній цього сімейства:

$$y = y_0 - 0,7\Delta t, \quad (1.33)$$

де  $y_0$  – коефіцієнт, який залежить від марки вугілля;

$\Delta t$  – показник окиснення, °С.

Болгарські дослідники [96] встановили, що при окисненні в найбільшій мірі змінюються пластометричні й дилатометричні показники вугілля марки «Ж» (табл. 1.9).

В результаті зберігання кам'яного вугілля різних марок Добруджанського басейну (Болгарія) протягом року встановлено погіршення коксівності за Грей-Кінгом, спікливої здатності за Рогу, індексу вільного спучування і пластометричних показників [97].

Погіршення пластично-в'язких властивостей коксівного вугілля, включаючи індекс вільного спучування, при його зберіганні в природних умовах зазначалося також у роботах [98–101].

В роботі [102] для вивчення впливу окиснення на спікливість вугілля використовувався реологічний метод. Дослідження показали, що зі збільшенням терміну зберігання вугілля до 6 місяців плинність пластичної маси і показники спучування в середньому знижуються в два рази, а також спостерігається підвищення температури початку плинності приблизно на 8 °С.

В роботі [103] використовували метод термічної деструкції вугілля у відцентровому полі [104].

Таблиця 1.9 – Вплив окиснення на пластометричні й дилатометричні показники вугілля різних марок

Марка	Тривалість зберігання, місяц	Пластометричні показники, мм		Дилатометричні показники, мм	
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Г	0	30	16	27	4
	2	30	14	27	5
	4	30	13	17	7
	6	36	14	12	–
Ж	0	16	28	26	55
	2	20	20	17	38
	4	18	20	15	8
	6	23	21	10	–
К	0	11	21	27	130
	2	11	21	25	113
	4	12	21	18	98
	6	13	21	17	20

Окиснене вугілля показало різке зниження виходу ЖНС пластичної маси в порівнянні з вихідним: вихід ЖНС в початковому вугіллі склав 50,8 %, а газу 13,6 %. Після окиснення в струмені кисню за температурою 140 °С протягом 2 год. вихід ЖНС склав 28,9 %, а газу 17,6 %. Індекс Рогу в досліджуваній пробі знизився з 60 до 49 од.

Аналізували вплив окиснення на зміну спікливості вугілля, оцінювану різними методами. Так, в роботі [105] використовували: пластометричний метод Сапожнікова-Базилевич, метод Кушніревича для визначення динаміки в'язкості вугілля, метод Рогу і модифікований дилатометричний метод ІГС-ДМетІ. У зазначеній роботі приведені дані про зміну характеристик пластичної маси неокисненого і окисненого вугілля, отриманих методом Кушніревича (табл. 1.10).

Таблиця 1.10 – Характеристика пластичної маси неокисненого  
і окисненого вугілля

Марка	Характеристика пластичної маси			
	Температура початку розм'якшення, °С	Температурний інтервал максимальної пластичності, $\Delta t$ , °С	Температурний інтервал затвердіння, $\Delta t$ , °С	Посилення деформації ( $F$ ), кПа
Г початковий	430	15	23	20,5
Г окиснений	443	11	20	3,4
Ж початковий	427	27	23	16,4
Ж окиснений	458	16	32	5,5
К початковий	435	22	22	24,7
К окиснений	453	18	35	5,5

З таблиці 1.10 можна побачити, що при окисненні температура початку розм'якшення зсувається в область більш високих значень, при цьому температурний інтервал пластичності істотно зменшується, а зі зниження значень зусиль деформації можна зробити висновок, щодо істотного зниження міцності напівкоксу.

Досліджували зміну плинності за Гізелером суміші вугілля, що зберігалось протягом 365 діб в штабелі ємністю 100 тон (рис. 1.10) [106].

Аналізуючи наведений на рис. 1.10 графік, можна констатувати, що при зберіганні цієї вугільної суміші на протязі 365 діб (рік), показник її плинності за Гізелером знизився більш ніж на 75 %.

Більшість авторів, які досліджували зміну елементного складу вугілля в процесі його окиснення, свідчать про зниження вмісту вуглецю і водню при одночасному збільшенні вмісту кисню [70, 79, 107].

При використанні методу TG-FTIR (Thermogravimetric Fourier Transform Infrared Analysis) встановлено, що окиснення канадського вугілля марки «Ж»

протягом 805 діб призводить до збільшення вмісту в ньому кисню з 5,4 до 8,0 % [108].

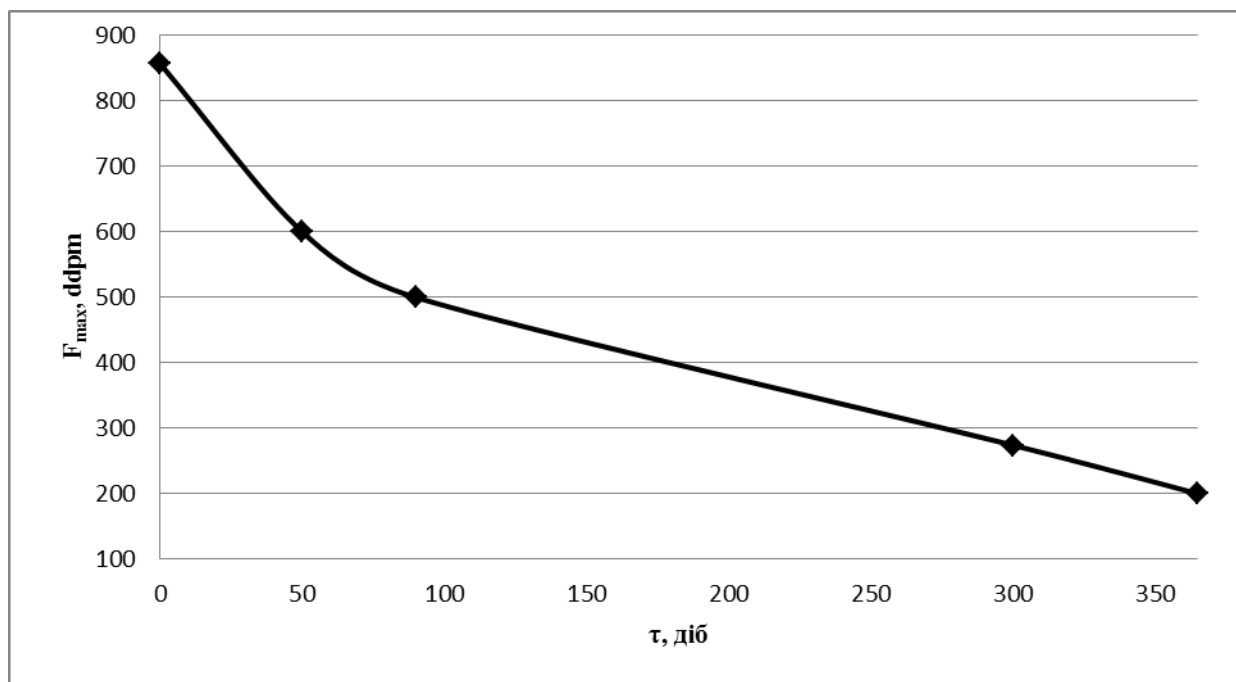


Рис.1.10 Зміна плинності за Гізелером вугільної суміші в процесі її зберігання

Ряд авторів сходяться на думці, що найбільш чітко зміна елементного складу в процесі окиснення вугілля відбивається на діаграмі Ван Кревелена – залежність Н/С від О/С або (О+Н)/С [109–111].

Більшість дослідників у своїх роботах показали зниження величини теплоти згоряння вугілля, яке зазнало процесу окиснення [77, 70, 71, 101, 112–114].

Дослідженнями, виконаними Інститутом гірничої справи ім. О.О. Скочинського, встановлена залежність між показником окиснення ( $\Delta t$ ) і теплою згоряння вугілля:

$$Q_0^{daf} = Q^{daf} - 134\Delta t, \quad (1.34)$$

де  $Q_0^{daf}$  – теплота згоряння окисненого вугілля, кДж/кг;

$Q^{daf}$  – теплота згоряння неокисненого вугілля, кДж/кг;

$\Delta t$  – показник окиснення, °С.

Згідно з даними, викладеними в роботі [115, 116] в процесі окиснення теплота згоряння малометаморфізованого вугілля знижується приблизно на 0,44 МДж/кг, а високометаморфізованого на 0,56 МДж/кг на кожен 1 % збільшення вмісту в ньому кисню.

#### **1.4 Вплив окиснення вугілля на якість коксу та вихід хімічних продуктів коксування**

Окиснення вугілля негативно позначається на якості одержуваного доменного коксу, знижуючи його міцність [102, 117–126].

В роботі [127] досліджували вплив фактора окиснення на коксівність вугілля, що визначається за результатами його коксування в печах з разовим завантаженням 200 кг.

При обробці результатів методом математичної статистики отримали рівняння регресії, які адекватно описують залежність зміни коксівності вугілля від його петрографічної характеристики, окиснення і тривалості зберігання на відкритому складі:

$$\Delta P_c = -(1,933 \cdot SK)10^{-2} + 3,948K_0 + 0,0438\tau - 4,219, \quad (1.35)$$

$$\Delta M_{25} = -(3,158 \cdot SK)10^{-2} + 6,469K_0 + 0,0486\tau - 6,537, \quad (1.36)$$

$$\Delta M_{10} = -(3,212 \cdot SK)10^{-2} + 5,850K_0 + 0,0396\tau - 5,662. \quad (1.37)$$

де  $R_0$  – показник відбиття вітриніту, %;

$SK$  – вміст спікливих компонентів, %;

$K_0$  – ступінь окиснення вугілля, відн. од.;

$\tau$  – тривалість зберігання, год.;

$P_c$  – структурна міцність коксу, %;

$M_{25}$  – механічна міцність коксу, %;

$M_{10}$  – стираність коксу, %.

Коефіцієнти кореляції цих залежностей знаходяться на рівні 0,91–0,94.

Для ізометаморфного вугілля з однаковим вмістом спікливих компонентів (в еквівалентному вираженні СКЕ) показники міцності коксу, отриманого в 200 кг печі, залежать лінійно від величини коефіцієнта ступеня окиснення  $K_o$  [128]. При значенні показника відбиття вітриніту  $R_o=1$  % і СКЕ=60 % існують наступні залежності:

$$M_{25} = 93,87 - 18,45K_o, \quad (1.38)$$

$$M_{10} = 8,76 + 19,37K_o, \quad (1.39)$$

де  $K_o$  – ступінь окиснення вугілля, відн. од.;

$M_{25}$  – механічна міцність коксу, %;

$M_{10}$  – стираність коксу, %.

Аналізуючи ці залежності, легко прийти до висновку, що збільшення окиснення використаного для коксування вугілля призводить до зниження показника механічної міцності і збільшення стираності одержуваного доменного коксу. Питання про можливість використання частково окисненого вугілля в шихті для коксування і необхідності врахування цього параметра якості при складанні вугільних шихт обговорювалося в роботах [127– 130].

У роботах [131, 132] викладені результати дослідження залежності реакційної здатності (CRI) і післяреакційної міцності (CSR) коксу від окиснення вугілля (рис. 1.11).

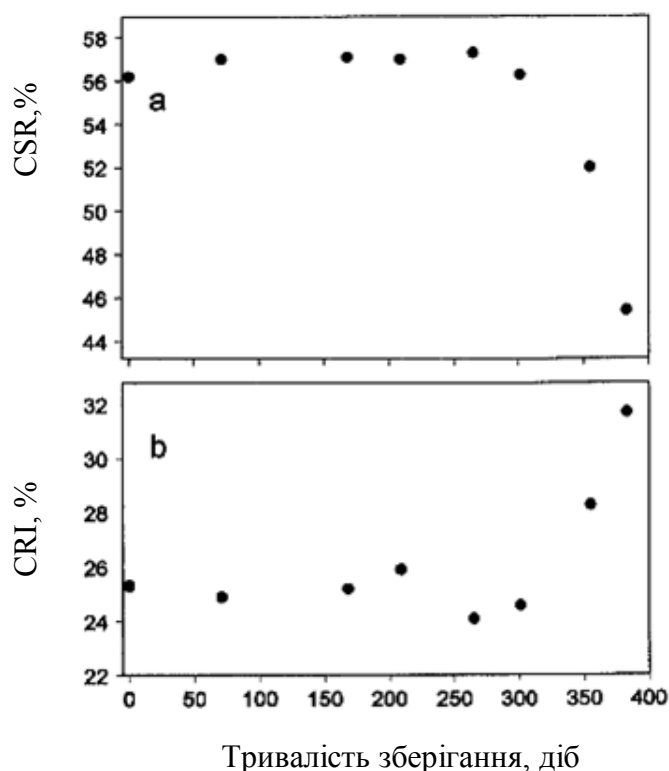


Рис. 1.11 Залежність показників CSR і CSR коксу від тривалості зберігання вугілля

На графіках а і б рис. 1.11 можна побачити істотне зниження післяреакційної міцності і підвищення реакційної здатності коксу при зберіганні вугілля більше 300 діб.

За даними роботи [100] значення CSR коксу, отриманого з індивідуального вугілля, знижується приблизно на 1 % при додатковому зберіганні цього вугілля протягом 1 місяця.

В роботі [101] показано, що зберігання канадського вугілля середньої стадії метаморфізму ( $R_0=1,05$  %) протягом 12 місяців призводить до погіршення показників CRI і CSR отриманого з нього коксу відповідно на 5,1 і 8,9 %.

При коксуванні частково окисненого вугілля відбувається зміна його складу і виходу хімічних продуктів коксування. В роботі [133] наведені дані з виходу хімічних продуктів коксування і складу коксового газу для вугілля різного терміну зберігання на відкритому вугільному складі (табл. 1.11).

Аналізуючи таблицю 1.11, можна зробити наступні висновки: вихід смоли, ненасичених сполук, бензолу, аміаку і метану знижується; вихід діоксиду та оксиду вуглецю збільшується; вихід водню коливається незначно.

Необхідно, однак, відзначити, що зміна виходу хімічних продуктів коксування з ростом ступеня окиснення вугілля не завжди носить односпрямований характер. Так, вихід бензолу в вугіллі шахти «Байдаєвська», пласт 5, і шахти «Нагорна», пласт 30, з ростом стадії окиснення то знижується, то підвищується.

Зниження виходу цінних продуктів піролізу внаслідок окиснення вугілля молекулярним киснем відзначено і в роботі [134].

Необхідно відзначити, що роботи з оцінки впливу ступеня окиснення вугільних шихт на якість доменного коксу і вихід хімічних продуктів коксування проводилися переважно в лабораторних умовах, а ступінь окиснення оцінювали або малопоширеними методами або за тривалістю зберігання вугілля.

### **1.5 Вплив окиснення на температуру вугілля в штабелі**

З теплофізичної точки зору процес взаємодії вугілля з киснем повітря в штабелі можна описати таким чином (рис. 1.12).

Стикаючись з повітрям за температурах 20–25 °С, вугілля сорбує кисень, але протягом деякого часу ознаки протікання процесів не виявляються (період «прихованої підготовки»). В цьому періоді тепло, що виділяється при повільному окисненні розсіюється, і температура практично не змінюється.



Таблиця 1.11 – Вихід хімічних продуктів коксування і склад газу

Шахта, пласт	Ступінь окиснення	$\eta_{daf}^{\text{ад}},$ %	Вихід продуктів коксування на сухе вугілля і склад газу, %								
			смола	бензол	аміак	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
«Нагорна», 26 а	Слабоокиснене	37,2	4,63	1,62	0,47	3,41	28,55	2,24	7,55	0,50	54,60
	Середньоокиснене	35,9	4,32	1,57	0,51	3,23	30,20	1,63	7,58	0,50	52,65
	Сильноокиснене	35,1	3,28	1,52	0,50	2,31	28,65	2,51	8,03	0,50	54,50
	Дуже сильно окиснене	33,3	1,38	1,07	0,47	1,57	18,60	6,57	16,85	0,50	54,00
	Початкове	34,0	5,37	1,26	0,56	3,37	27,90	1,67	7,27	0,50	58,30
«Байдаєвська», пласт 5	Слабоокиснене	31,5	4,52	1,38	0,49	2,78	27,10	1,16	5,70	0,50	58,50
	Середньоокиснене	31,3	3,54	1,27	0,49	2,34	23,00	2,88	10,22	0,50	56,60
	Сильноокиснене	30,3	2,27	1,04	0,47	1,42	21,00	4,87	12,10	0,50	58,10
	Дуже сильно окиснене	30,8	0,24	0,38	0,27	0,81	3,93	4,63	30,15	0,50	53,25
	Початкове	33,5	4,51	1,00	0,48	3,52	30,20	2,12	8,53	0,50	53,00
«Нагорна», пласт 30	Слабоокиснене	34,2	3,96	1,57	0,48	3,22	30,15	1,90	8,31	0,50	52,35
	Середньоокиснене	36,7	3,45	1,32	0,39	2,65	28,50	2,35	9,48	0,50	53,40
	Сильноокиснене	35,8	3,05	1,64	0,43	2,61	20,50	2,39	9,42	0,50	53,10
	Дуже сильно окиснене	34,8	0,93	0,80	0,35	1,00	14,20	0,59	24,50	0,50	56,75

Активация вугілля прискорює подальше протікання процесів, внаслідок чого температура вугілля підвищується (період автоокиснення, або самонагрівання). Підвищення температури вугілля посилює перебіг реакцій взаємодії вугілля з киснем, кількість тепла, що виділяється збільшується і вугілля займається. Якщо збільшити відведення тепла в період самонагрівання вугілля, то воно поступово охолоджується, інтенсивність окиснення знижується і процес переходить в стадію вивітрювання [135].

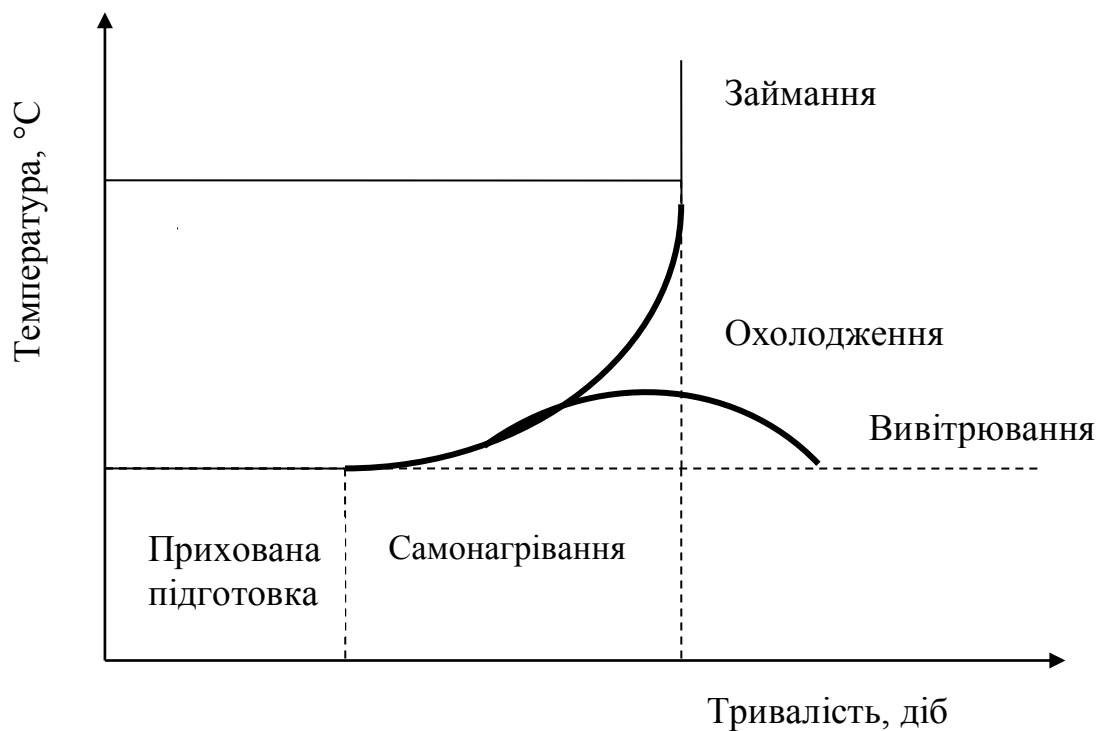


Рис. 1.12 Послідовність явищ, що протікають при взаємодії вугілля з киснем в штабелі

Підвищення температури вугілля в штабелі і його займання відбувається в тому випадку, коли при інтенсивному надходженні повітря в середину штабеля з нього відводиться тепла реакції окиснення менше, ніж утворюється. Значне надходження повітря спостерігається в неущільнених штабелях, особливо при вітряній погоді.

У неущільненому штабелі є достатня кількість пустот, заповнених повітрям, які створюють сприятливі умови для накопичення тепла в штабелі.

Повітряний простір і погана теплопровідність вугілля перешкоджають швидкому розсіюванню тепла. Внаслідок цього температура в такому штабелі починає підвищуватися. Зростання температури в свою чергу прискорює процес окиснення, який весь час продовжує прогресувати [136].

До зовнішніх факторів, що прискорюють окиснювальні процеси в вугіллі при його зберіганні, відносяться вплив атмосферних опадів і коливання температури (пори року, ніч, день).

Відомо, що найбільша кількість випадків самонагрівання і займання припадає на той період часу в році, коли спостерігається максимальне випадіння атмосферних опадів. Наявність в дощових водах продуктів дисоціації (перекисів, озону, оксидів азоту, сірчаної кислоти) може сприяти початку розвитку окиснювальних процесів при потраплянні їх разом з водою у вугілля.

Дощові води, принесені полярними вітрами, містять менше перекисів, ніж дощі від південних вітрів. Літні дощі багатші перекисом, ніж осінні. Вміст перекису в водних парах, сконденсованих з повітря, зростає в міру підйому сонця над горизонтом. У дощових водах були знайдені: перекис водню в кількості 0,04–1 мг/дм<sup>3</sup> (вода зі снігу містила 0,08–0,15 мг/дм<sup>3</sup>) і різні оксиди азоту [137].

Наглядом за промисловим зберіганням вугілля встановлено, що осередки займання в штабелі найчастіше виникають в місцях скупчення більш дрібних класів вугілля. Наявність при цьому в вугіллі мінеральних включень у вигляді великих кусків породи помітно прискорює перебіг процесів окиснення, що є наслідком полегшеного доступу до вугілля повітря і посиленого його обміну, а також каталітичної активності мінеральних компонентів.

Відомо, що всі органічні сполуки лужних металів дуже чутливі до кисню повітря. Заміщення водню фенольної групи на катіони K, Na, Cu, Fe та інші значно підвищують схильність фенолів до автоокиснення [138].

В результаті гідролізу мінеральних солей, які присутні в вугіллі, виділяються мінеральні кислоти або кислі комплекси, які є каталізаторами.

За силою каталітичної дії мінеральні солі розташовуються в ряди:

- для сульфатів  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ ;
- для хлоридів  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{3+}$ ;
- для нітратів  $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ .

Для солей з однаковими катіонами сила каталітичної дії на процес окиснення зменшується в ряді: сульфати > хлориди > нітрати. Показано, що помітно каталізує повітряне окиснення розчин сульфату заліза. Таким чином, присутні в вугіллі мінеральні домішки і в першу чергу з'єднання  $\text{Fe}^{3+}$  є найбільш сильним каталізатором.

В роботі [139] досліджували вплив ряду солей і оксидів металів, що містяться в вуглецевому кластері на швидкість його окиснення. Встановлено, що хлориди натрію і калію збільшують швидкість окиснення вуглецевого кластера, а борати і фосфати натрію знижують.

Подібний каталітичний ефект, згідно роботі [140], виявляють метали перехідної групи і їх оксиди, зокрема, сполуки ванадію, титану, заліза і нікелю.

Низкою досліджень відзначено, що частота випадків займання вугілля при зберіганні знаходиться у відповідності з частотою виникнення пожеж від займання вугілля у шахтах. Вугілля з шахтопластів, в яких спостерігаються випадки займання, часто займається і на поверхні при зберіганні в штабелях [141]. Кількість ендегенних пожеж у вугільних пластах Донбасу, за даними МакНДІ, приведено в табл. 1.12 [142].

З табл. 1.12 видно, що найбільша кількість пожеж припадає на пласти Мазур, Мазурка, Товстий, які з досліджень ІГС [143], характеризуються складною будовою, наявністю прошарків з зольного вугілля, роздробленого і перетертого вуглистого сланцю і вуглистого аргіліту. Присутність такого роду прошарків обумовлює велику схильність до займання вугілля в шахтах і при зберіганні у штабелях [63, 142].

Якщо при зберіганні вугілля в штабелі його температура в результаті окиснення киснем атмосферного повітря досягає величини 60–65 °С, то подальше зберігання такого штабеля стає вкрай небезпечним, так як при вказаній температурі вугілля в штабелі може займатися.

Таблиця 1.12 – Кількість ендегенних пожеж за різними  
шахтопластами Донбасу

Шахтопласт	Геологічний символ	Марка	Кількість ендегенних пожеж, %
Мазур	$l_1$	К, ПС, П, А	32,6
Мазурка	$l_3$	Ж, К, ПС, П	18,9
Товстий	$m_3, l_2^1, h_3, l_2$	Д, Ж, К, ПС, П	19,7
Тонкий	$m_2$	Ж, К, П	7,1
Дев'ятка	$l_4^H$	Ж	5,9
Рубіжний	$k_8$	Г	5,5
Солоний	$l_5, m_5, k_5$	Ж, К, П	3,9
Андріївський	$k_4^1, l_4^1$	К, ПС	2,0
Дерезовка	$k_3$	ПС, П	1,6
Анастас'євський	$l_1^1$	Г	0,4
Алмазний	$l_3$	Ж, К	0,8
Великан	$l_8$	Г	0,8
Куций	$m_5$	П	0,4
Бураковка	$k_1$	П	0,4

З даних, наведених у роботі [137] (табл. 1.13), можна побачити, що, після досягнення в штабелі температури 60 °С, середньодобовий приріст температури різко зростає.

Якщо самонагрівання вугілля в штабелі з моменту його закладки до температури 60 °С тривало протягом 74 діб зі швидкістю 0,27 °С в добу, то після досягнення температури 60 °С швидкість самонагрівання склала вже 1, 2 °С на добу протягом більш коротшого терміну.

Тому температуру 60–65 °С в штабелі вугілля вважають критичною. При подальшому її підвищенні слід негайно вирішувати питання щодо подальшого зберігання вугілля.

Таблиця 1.13 – Залежність між температурою осередка і швидкістю підвищення її в штабелі вугілля

Середній приріст температури за добу, °С	Тривалість зростання температури, діб	Температура осередка, °С
0,27	74	60
1,2	19	83
3,8	5	102

Таким чином, під критичною температурою слід розуміти не температуру займання палива, а температуру початку різкого прискорення реакції окиснення.

Встановлення величини граничної температури, при якій можна зберігати вугілля без втрат від займання і зниження його якості, має велике значення. Для зменшення витрат, пов'язаних з оновленням запасів вугілля, бажано, щоб ця температура була якомога вище. Однак з її одночасним зростанням збільшується небезпека займання вугілля.

Процес окиснення є екзотермічним. Внаслідок незначної теплопровідності вугілля і ускладненого відведення тепла в навколишнє середовище з штабеля відбувається акумулювання тепла і самонагрівання вугілля. При температурі, що перевищує критичну, швидкість процесу окиснення настільки зростає, що відбувається займання вугілля.

В роботі [142] наведені результати досліджень з оцінки величини тепловиділення при окисненні вугілля різного ступеня метаморфізму при різних температурах. На підставі цих даних побудовані графіки, що відображають вплив ступеня метаморфізму на величину тепловиділення при різній температурі окиснення вугілля (рис. 1.13).

Графічні залежності (рис. 1.13) свідчать, що починаючи з 60 °С, відбувається різке збільшення тепловиділення з вугілля всіх стадій

метаморфізму, при цьому найбільш різко зростає тепловиділення з газового вугілля.

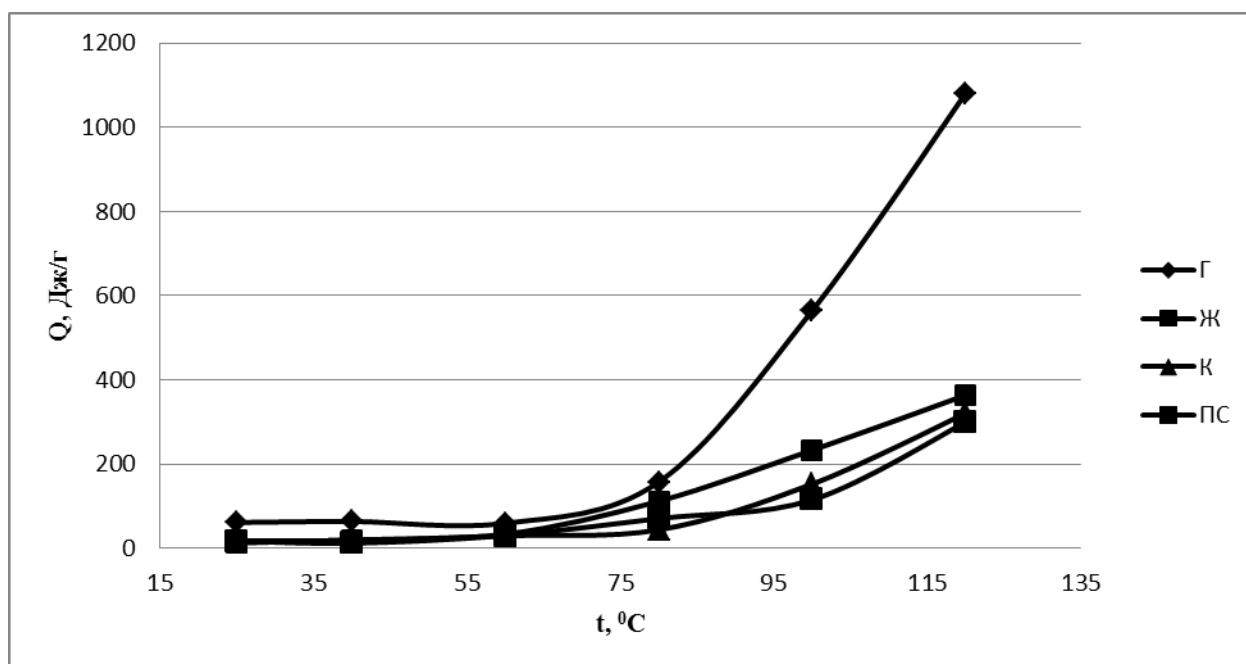


Рис. 1.13 Вплив ступеня метаморфізму на величину тепловиділення при різній температурі окиснення вугілля: 1 – пісне спікливе; 2 – коксівне; 3 – жирне; 4 – газове

В роботі [143] встановлено, що для бурого вугілля критична температура знаходиться в межах 40–60 °C, для кам'яного вугілля марок Д і Г близько 60 °C, для вугілля марок Ж, П і СС близько 70 °C, для антрацитів – 80 °C.

При проведенні дослідів з дослідження окиснення і самонагрівання вугілля англійські дослідники встановили, що після 80 °C настає різке підвищення швидкості окиснення і значно більш швидке підвищення швидкості нагрівання [144].

Значення критичної температури, що дорівнює 60–80 °C може бути пояснено таким чином. Згідно з уявленнями В.Ф. Орешко [145, 146], процес окиснення включає чотири періоди (табл. 1.14).

Таблиця 1.14 – Періодичність процесу окиснення вугілля

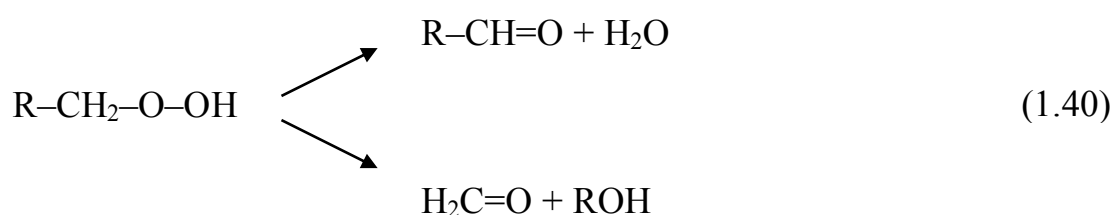
Період	Домінуючий процес	Температура, °C		Енергія активації, кДж/моль
		Початок стадії	Кінець стадії	
I	Утворення пероксидів	Температура навколишнього середовища	70–85	12,5–17,0
II	Розпад пероксидів	70–85	120–150	29,3–33,5
III	Утворення вугільно-кисневих комплексів	120–150	190–360	50–70
IV	Низькотемпературне горіння	190–360	–	100–150

За перші два періоди відбуваються процеси утворення і розпаду пероксидів. Переважним процесом в інтервалі температур до 70–85 °C є утворення пероксидів, а в інтервалі температур від 80–85 до 120–150 °C розпад пероксидів. В.Ф. Орешко показав, що перокси стійкі тільки при порівняно низьких температурах, а при температурах вище 80–85 °C вони інтенсивно розкладаються.

Після розпаду пероксидів і оголення реакційноздатної поверхні окремих фрагментів макромолекул ОМВ подальше підвищення температури призводить до різкого збільшення швидкості окиснення і займання вугілля.

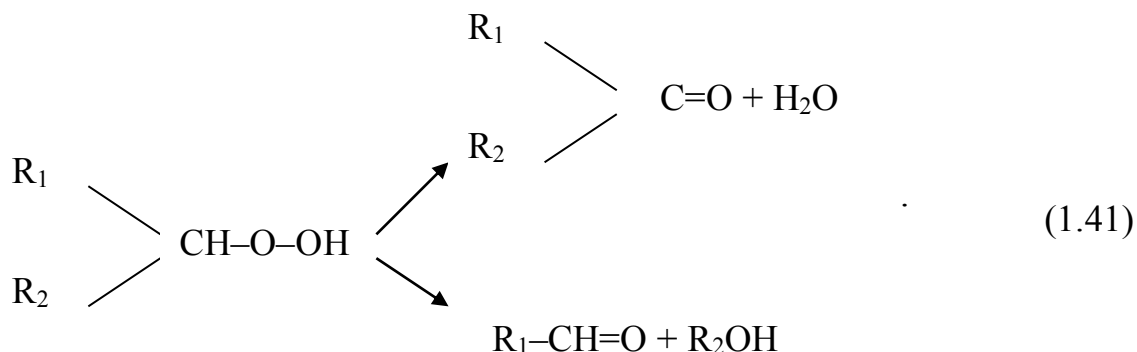
Первинні і вторинні гідроперекиси можуть розкладатися з утворенням води [147]:

для первинних гідроперекисів





для вторинних гідроперекисів



Внаслідок розпаду гідроперекисних груп відбувається накопичення в органічній масі вугілля таких вторинних продуктів окиснення, як фенольні, гідроксильні, карбонільні і карбоксильні групи.

Необхідно відзначити, що згідно з п. 4.23 ПТЕ [148]: «За станом вугілля на складі повинен бути встановлений ретельний нагляд, щоб не допускати окиснення і займання вугілля. В необхідних випадках повинні проводитися контрольні вимірювання температури в штабелях». Крім того, в п. 4.32 ПТЕ зазначено, що: «На кожному бункері в місці переходу циліндричної частини в конічну по колу в 2–3 точках повинні бути встановлені прилади для постійного контролю температури шихти. При досягненні температури шихти вище 50 °С необхідно робити розвантаження і очищення бункерів».

З урахуванням вищевикладеного, представляється доцільним визначити кінетичні особливості процесу окиснення вугілля різної стадії метаморфізму, а також зміни основних технологічних властивостей, в різних температурних інтервалах, зокрема, вище і нижче критичної температури окиснення (~ 60 °С).

## 1.6 Граничні терміни зберігання вугілля

Визначення граничних термінів зберігання вугілля є важливою науково-прикладною задачею.

В роботі [142] зазначено, що вугілля для енергетичних потреб за своїми фізико-хімічними властивостями і схильності до окиснювальних процесів і нагрівання поділяються на чотири групи.

Ця градація задокументована в Інструкції з улаштування та експлуатації складів для зберігання вугілля на шахтах, кар'єрах, збагачувальних фабриках і сортуваннях, яка використовувалася в колишньому СРСР [149], а також, згодом, у типовій Інструкції по зберіганню вугілля, горючих сланців і фрезерного торфу на відкритих складах електростанцій [150].

В роботі [24] на підставі досліджень зі зміни властивостей вугілля при його зберіганні в штабелях на коксохімічних заводах пропонуються наступні допустимі терміни зберігання донецького коксівного вугілля:

При зберіганні в літній період (з 1 травня до 1 жовтня):

Вугілля марки Г рядовий .....	до 30 діб
Вугілля марки Г збагачений .....	до 30 діб
Вугілля марки Ж рядовий .....	до 60 діб
Вугілля марки Ж збагачений .....	до 70 діб
Вугілля марки КЖ рядовий .....	до 60 діб
Вугілля марки ПС рядовий .....	до 90 діб

При зберіганні в зимовий період (з 1 жовтня по 1 травня):

Вугілля марки Г рядовий .....	до 45 діб
Вугілля марки Г збагачений .....	до 60 діб
Вугілля марки Ж рядовий .....	до 70 діб
Вугілля марки Ж збагачений .....	до 80 діб
Вугілля марки КЖ рядовий .....	до 90 діб
Вугілля марки ПС рядовий .....	до 120 діб

Офіційним документом, який регламентує терміни зберігання вугілля, є Правила технічної експлуатації коксохімічних підприємств (ПТЕ). Норми термінів зберігання, встановлені в ПТЕ, змінювалися наступним чином.

У ПТЕ-1949 [151] заборонялося зберігання вугілля на складі понад наступних термінів:

1. Рядове вугілля Донбасу (крім газового),  
Кизеловського, Карагандинського басейнів – 3 міс.
2. Збагачене вугілля тих же басейнів – 2 міс.
3. Рядове вугілля Кузбасу (крім газового) – 4 міс.
4. Газове вугілля Донбасу – 2 міс.
5. Газове вугілля Кузбасу – 3 міс.

Виходячи з даних вимог, строк зберігання збагаченого вугілля Донбасу незалежно від пори року обмежений двома місяцями (60 діб).

У ПТЕ-1968 [152] для зберігання вугілля на складах встановлювалися такі граничні терміни (в добі):

Басейн, марка	Літній період	Зимовий період
Рядове вугілля Донецького, Кузнецького та Кизеловського басейнів, окрім газового та довгополум'яного	80	100
Газове вугілля Донецького та Кузнецького басейнів та збагачене вугілля всіх басейнів (колишній СРСР)	60	90
Рядове вугілля Карагандинського басейну	60	90
Рядове вугілля та відсів Печорського вугілля	60	90
Довгополум'яне вугілля Донецького басейна	30	60

Відповідно до ПТЕ-2001 г. (п. 4.2.4) [148] для збагаченого вугілля всіх басейнів і всіх марок граничні терміни зберігання прийняті рівними в літній період 60 діб, а в зимовий період 90 діб.

На нашу думку, така уніфікація не враховує сильного впливу на процес окиснення вугілля ступеня його метаморфізму і пов'язаних з ним особливостей елементного складу, молекулярної і надмолекулярної структур та ін.

## **1.7 Використання інгібіторів, захисних плівок-покриттів та ущільнення для запобігання окиснення вугілля**

Інгібітори, що застосовуються для гальмування окиснювальних процесів в вугіллі, поділяються на механічні (захисні плівки-покриття) і хімічні.

Механічні інгібітори створюють на поверхні штабеля плівки, які припиняють або ускладнюють взаємодію вугілля з киснем повітря, а хімічні інгібітори беруть участь в гальмуванні процесу окиснення вугілля більш глибоким впливом на його органічну і мінеральну частини [63].

Механічні інгібітори, що застосовуються для ізоляції вугілля від кисню повітря, повинні:

- бути стійкими до атмосферно-кліматичних умов протягом усього часу зберігання вугілля;
- легко утворювати плівки без застосування складного і дорогого обладнання;
- не чинити кородуючої дії на устаткування і не бути токсичними.

Утворювати плівки можуть органічні високомолекулярні речовини, а також сполуки, здатні при окисненні або нагріванні до полімеризації. До таких речовин відносять ненасичені вуглеводні (каучук), які полімеризуються, їх галоїдопохідні (поліхлорвініл), складні ефіри ненасичених кислот (масла, які висихають), полімеризовані альдегіди і кетони (смоли), складні ефіри целюлози та ін.

Хімічна стійкість органічної плівки залежить від її молекулярної будови і наявності реакційноздатних груп. Наявність в молекулах реакційноздатних груп (гідроксильних, карбонільних і т.п.) зменшує хімічну стійкість плівки.

У вихідному і обробленому гумовим клеєм вугіллі були визначені перманганатна числа [63]. Результати визначення висловлювали числом  $\text{см}^3$  0,1 %-ного розчину  $\text{KMnO}_4$ , витраченого на окиснення 1 г сухого і беззольного вугілля.

Зразки вугілля марки Ж (0,5 г), не оброблені і оброблені гумовим клеєм, поміщали в сушильну шафу при 70 °С. Через певні проміжки часу в них визначали вміст перманганатних чисел (табл. 1.15).

Таблиця 1.15 – Зміна перманганатних чисел при окисненні вугілля

Тривалість окиснення при 70 °С, год	Перманганатні числа	
	Необроблене вугілля	Оброблене вугілля
300	705	595
360	925	650
420	1125	750
450	1309	780

Як можна побачити з табл. 1.15, обробка вугілля клеєм призводить до значного зниження перманганатного числа.

Необхідно також відзначити, що у більшості термопластичних речовин утворення плівок пов'язано з випаровуванням розчинника, внаслідок чого в умовах штабельного зберігання вугілля їх застосування є неприйнятним.

Зменшення доступу кисню до бурого вугілля Олександрійського родовища, обробленого вуглелужним реагентом, досягається при його обмаслюванні звичайним машинним маслом в кількості 3 % від маси реагенту [153].

Застосування інгібіторів при зберіганні бурих і схильних до самонагрівання кам'яного вугілля розглянуто в низці робіт [63, 154–159]. У них наводиться процентний склад інгібіторів, випробуваних як в лабораторних умовах, так і в промислових штабелях ємністю від 200 до 1000 т на паливних складах різних районів колишнього СРСР.

Як інгібітори застосовувалися переважно неорганічні сполуки, з яких готувалися водні розчини.

Гідрокарбонат кальцію  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  мав 0,165 %-ну концентрацію при 20 °С; водна суспензія вапна  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1–2 %-ну концентрацію без насичення вуглекислотою. Сульфат і карбонат амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , хлорид

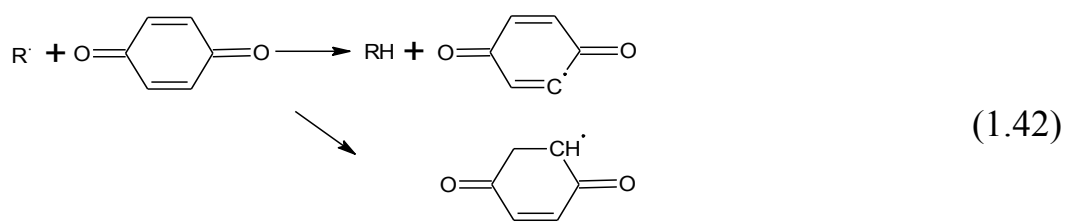
амонію  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , карбонат натрію  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , силікат натрію  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  застосовуються 1–2 %-ної концентрації, рідке скло 0,2–0,5 %-ної концентрації.

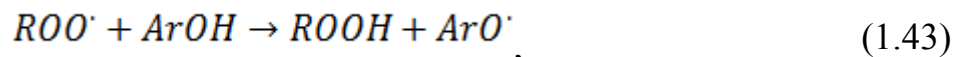
У лабораторних умовах випробуваний цілий ряд інших інгібіторів. До них відносяться  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  і фенол 1–2 %-ної концентрації [156–158].

На підставі визначення функціональних і перекисних груп, а також даних інфрачервоної спектроскопії, був зроблений висновок, що при обробці вугілля інгібіторами  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{NaCl}$  останні взаємодіють в першу чергу з перекисними і карбоксильними групами, виключаючи, таким чином, каталітичну дію перекисів на розвиток процесу окиснення в вугіллі і утворюючи солі карбонових кислот. При цьому виділяється соляна кислота (інгібітор  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{NaCl}$ ). Остання, в свою чергу, діє руйнівним чином на мінеральний каталітичний комплекс, погашаючи тим самим каталітичну дію мінеральних складових вугілля і в першу чергу, сполук заліза [144].

Необхідно відзначити той факт, що пропоновані інгібітори можуть задовільно використовуватися для запобігання процесу окиснення енергетичного вугілля. Що стосується вугілля для коксування, то існуючі вимоги до якості одержуваного з них доменного коксу [160, 161], зокрема, за показниками CRI і CSR, виключають можливість використання сполук кальцію і натрію як інгібіторів процесу окиснення, внаслідок збільшення індексу основності ( $I_o$ ) оброблюваного вугілля.

Інгібітори (гідрохінон, феноли, аміни, метали змінної валентності та ін.) можуть реагувати з радикалами, або приєднуючи їх, або беручи участь в реакціях передачі атома водню, або з гідроперекисів з утворенням молекулярних продуктів, запобігаючи, таким чином, прискоренню реакцій окиснення:





Для раціонального використання інгібіторів слід враховувати ряд важливих обставин, встановлених академіком М.М. Семеновим, як і полягають в наступному:

- 1) радикали повинні легше реагувати з інгібітором, ніж з реагентом або один з одним;
- 2) продукти взаємодії інгібітора з радикалом повинні бути неактивними по відношенню до реагуючої речовини;
- 3) інгібітори, які передають водень, можуть втрачати його при високій температурі і перетворюватися в ініціатори. Іноді суміші інгібіторів виявляються більш ефективними в порівнянні з індивідуальними сполуками (суміші фенолів і амінів) [30].

Таким чином, в сучасних умовах виробництва коксу додавання неорганічних інгібіторів може привести до погіршення якості коксу, в першу чергу, за показниками зольності, механічної ( $M_{25}$ ,  $M_{10}$ ) і після реакційної (CSR) міцності, реакційної здатності (CRI) а органічних – до істотного погіршення умов праці.

За даними роботи [24] одним із способів боротьби з окисненням вугілля вважається його штучне ущільнення в штабелях катками або іншими механічними пристроями. Однак, цим же автором показано, що ущільнення вугілля має ряд істотних недоліків, зокрема, призводить до додаткових витрат (збільшення кількості персоналу та витрат пального), а також збільшення вмісту у вугіллі дрібних класів.

## Висновки за розділом 1

1. В даний час найбільш широко поширена гіпотеза радикально-ланцюгового механізму окиснення вугілля. Застосування сучасних засобів дослідження дозволило розкрити механізм процесу окиснення, виявивши активні центри і вільні радикали, а також обґрунтувати механізми утворення і взаємодії метильних, метиленових, фенольних, карбонільних і карбоксильних груп з киснем і молекулами води.

2. Відсутній загальновизнаний метод оцінки ступеня окиснення вугілля. Для вибору такого необхідно виконати критичне порівняння найпоширеніших в даний час методів оцінки окиснення вугілля, а саме згідно ГОСТ 8930–94 «Угли каменные. Метод определения окисленности», ASTM D 5263–93 «Standard Test Method for Determining the Relative Degree of Oxidation in Bituminous Coal by Alkali Extraction», а також згідно ІГС-УХІН «Определение степени окисленности углей».

3. Окиснення вугілля призводить до зміни його гранулометричного складу, насипної густини, аналітичної і гігроскопічної вологи, вмісту загальної сірки, виходу летких речовин, спікливості і коксівності, а також виходу хімічних продуктів коксування. Роботи по оцінці впливу ступеня окиснення вугільних шихт на якість доменного коксу проводилися переважно в лабораторних умовах, а ступінь окиснення оцінювали або малопоширеними методами або за часом зберігання вугілля.

4. Окиснення призводить до нагрівання і займання вугілля при зберіганні його в штабелях відкритого складу. Встановлено, що для кожного вугілля є критична температура ( $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), після досягнення якої, швидкість нагрівання різко зростає і з'являється можливість займання вугілля. Це призводить до необхідності визначити кінетичні особливості процесу окиснення вугілля різної стадії метаморфізму, а також зміни основних технологічних властивостей, в різних температурних інтервалах, зокрема, вище і нижче критичної температури окиснення ( $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



5. Відповідно до ПТЕ-2001 (п. 4.24) для концентратів вугілля всіх басейнів і всіх марок граничні терміни зберігання прийняті рівними в літній період 60 діб, а в зимовий період 90 діб.

Така уніфікація не враховує впливу на процес окиснення вугілля ступеня його метаморфізму і пов'язаних з ним особливостей елементного складу, молекулярної і надмолекулярної структур та ін., в зв'язку з чим, граничні терміни зберігання вугілля потребують суттєвого коригування.

6. Використання інгібіторів може істотно знизити окиснення вугілля в процесі його зберігання, проте, в сучасних умовах виробництва коксу додавання неорганічних інгібіторів може привести до погіршення якості коксу, в першу чергу, за показниками зольності, механічної ( $M_{25}$ ,  $M_{10}$ ) і післяреакційної (CSR) міцності, реакційної здатності (CRI), а органічних – до істотного погіршення умов праці. Ущільнення вугілля призводить до додаткових витрат і збільшення вмісту у вугіллі дрібних класів.

7. Вказані дослідження, які виконані в основному в минулому столітті, носили розрізнений несистематичний характер, а саме: недостатньо вивчена кінетика процесу окиснення вугілля різного ступеня метаморфізму, не встановлені допустимі значення ступеня окиснення вугілля, які дозволяють використовувати його в складі вугільних шихт. Відсутні дослідження з розробки способів, що дозволяють використовувати окиснене вугілля для коксування за рахунок значного зменшення якості доменного коксу.

## РОЗДІЛ 2

### ВДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ОЦІНКИ ОКИСНЕННЯ ТА СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ

#### 2.1 Порівняльний аналіз найбільш відомих методів оцінки окиснення вугілля

Для порівняльного аналізу наведених в розділі 1 методик визначення окиснення вугілля і вибору найбільш інформативного виконувалися спеціальні дослідження [162, 163].

На першому етапі зіставлялися результати петрографічного методу визначення окиснення [40] і за методом ІГС-УХІН. Порівняльні дані по окисненим пробам вугільних концентратів марок «Ж» і «К» наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Порівняльні дані з окиснення вугілля

№	Марка	Волога аналітична, $W^a$ , %	Товщина пластичного шару, $y$ , мм	Показники окиснення	
				$OK_n$ , %	$\Delta t$ , °C
1	Ж	1,2	18	64,0	1,0
2		1,4	13	60,4	5,0
3	К	13,0	0	66,0	53,5
4		5,7	0	0	26,0

Аналізуючи дані, наведені в табл. 2.1, можна констатувати невизначеність в оцінці окиснення проб вугілля.

Виходячи з того факту, що вугільні проби №1, 2 характеризуються достатньою спікливістю (13–18 мм), низькими значеннями аналітичної вологи (1,2–1,4 %) і показника окиснення за методом ІГС-УХІН (1,0–5,0 °C ), можна зробити висновок, що вони неокиснені. Однак при дослідженні цих проб згідно

з ГОСТ 8930–94 було встановлено, що 64,0–60,4 % вугілля в тій чи іншій мірі є окисненим.

Навпаки, при повній втраті спікливості (0 мм), високих значеннях аналітичної вологи (5,7–13,0 %) і окиснення згідно ІГС-УХІН (26,0–53,5 °С) у вугільних пробах №3 і 4 петрографічним методом вміст окиснених ділянок було відзначено лише в пробі №3 (66,0 %).

Необхідно відзначити, що абсолютне значення окиснення в пробах 1–3 згідно ГОСТ 8930–94 практично не змінюється (60,4–66,0 %), на відміну від величини  $\Delta t$  (1,0–53,5 °С), що свідчить про різну чутливість методів.

На другому етапі зіставлялися результати визначення окиснення вугілля методом ІГС-УХІН і ASTM D 5263–93 [51].

Зазначеними вище методами були випробувані більше 80 проб вугілля різного ступеня окиснення (рис. 2.1).

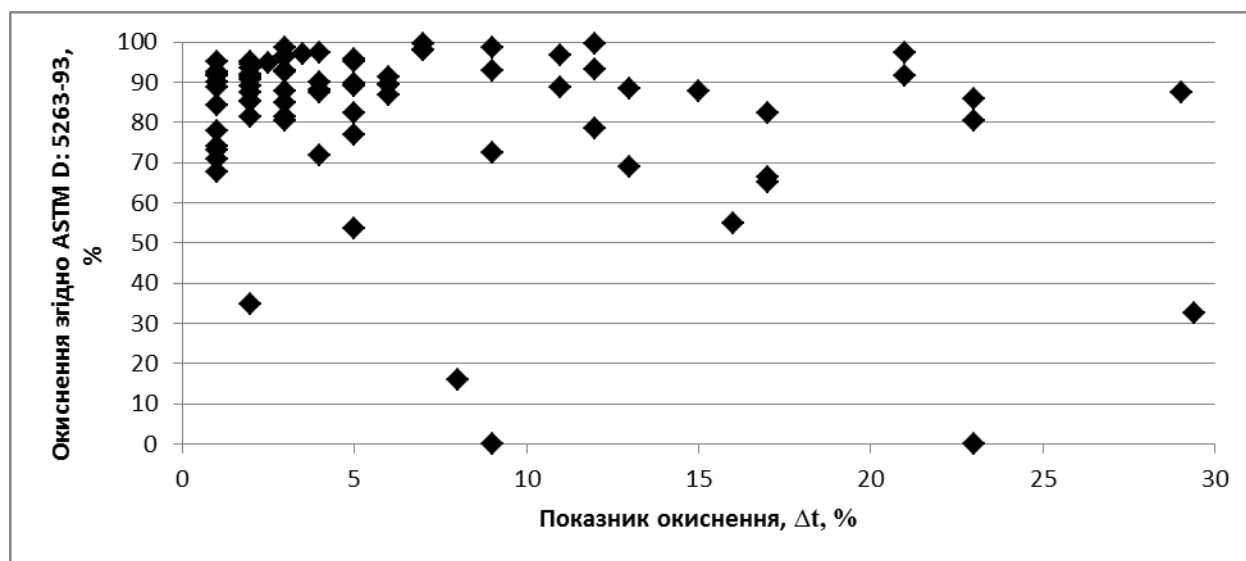


Рис. 2.1 Залежність показників ступеня окиснення вугілля

Аналізуючи результати, представлені на рис. 2.1, можна констатувати повну відсутність взаємозв'язку між одержуваними даними за методом ASTM D 5263–93 і ІГС-УХІН. Так, вугілля з величиною  $\Delta t$  від 0 до 30 °С характеризуються ступенем пропускання, що дорівнює від 80 до 90 %. Тобто

практично повне окиснення вугілля, що фіксується методом ІГС-УХІН, не відбивається на результатах одержуваних за методом ASTM D 5263–93.

На додаток до цього можна привести результати робіт [101, 164], в яких згадується, що лужним методом неможливо екстрагувати функціональні групи, які утворюються в процесі початкового окиснення вугілля.

З урахуванням викладеного, є доцільним використовувати в якості базового метод визначення окиснення вугілля згідно ІГС-УХІН, а також провести його стандартизацію.

## **2.2 Вдосконалення методу оцінки окиснення та ступеня окиснення вугілля**

На основі методу визначення окиснення згідно ІГС-УХІН був розроблений метод [165], який був реалізований як проект національного стандарту і затверджений у вигляді ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення» [166].

Суть методу полягає у вимірюванні температур займання випробуваного, відновленого і окисненого вугілля і розрахунку за отриманими даними показників окиснення ( $\Delta t$ ) і ступеня окиснення ( $d_o$ ).

Окиснення вугілля ( $\Delta t$ , °C) – різниця між температурою займання відновленого і досліджуваного вугілля розраховують за формулою:

$$\Delta t = t_{36} - t_3, \quad (2.1)$$

де  $t_{36}$  – температура займання відновленого вугілля, °C;

$t_3$  – температура займання досліджуваного вугілля, °C.

Ступінь окиснення вугілля ( $d_o$ , %) розраховують за формулою:

$$d_o = \frac{t_{36} - t_3}{t_{36} - t_{30}} \cdot 100. \quad (2.2)$$

де  $t_{36}$  – температура займання відновленого вугілля, °C;

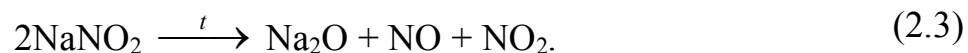
$t_3$  – температура займання досліджуваного вугілля, °C;

$t_{30}$  – температура займання окисненого вугілля, °C.

Для визначення температури займання відновленого вугілля ( $t_{36}$ ) змішують 0,5 г вугілля з 0,25 г нітриту натрію і 0,0125 г бензидину; температури займання випробуваного вугілля ( $t_3$ ) – 0,5 г вугілля з 0,25 г нітриту натрію; температури займання окисненого вугілля ( $t_{30}$ ) – 2,0 г вугілля з 1,0 см<sup>3</sup> перекису водню, після чого, витримують суміш протягом 24 годин в темному місці до повного висушування. Від отриманої суміші відбирають наважку масою 0,5 г і змішують з 0,25 г нітриту натрію.

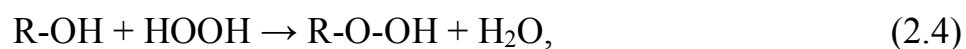
Метод, в цілому, заснований на використанні окиснювача нітриту натрію, який змішується з наважкою вугілля в твердому стані, спільно з ним нагрівається, а після досягнення певної температури викликає бурхливу реакцію окиснення зразка вугілля, що супроводжується появою полум'я. Температура, при якій відбувається займання, приймається за температуру займання випробуваного вугілля.

Відомо, що при нагріванні кам'яного вугілля без доступу повітря відбуваються складні перетворення, характер яких залежить як від хімічної будови речовин вугілля, так і від умов нагрівання. У початковій стадії нагрівання вугілля (до температури 350–400 °C) в більшій мірі протікають процеси розкладання його органічної речовини, що супроводжуються утворенням води, різних кисневмісних газів, низькомолекулярних вуглеводнів [135]. Використання нітриту натрію як окиснювача вугілля в даному методі засновано на його здатності плавитися, за температурою 271 °C і в подальшому розкладатися за схемою [167, 168]:



Поява в суміші з вугіллям дуже реакційноздатних вільних радикалів NO і NO<sub>2</sub> (продуктів розкладання нітриту натрію) викликає розвиток процесів окиснення продуктів деструкції вугілля, що протікають за ланцюговим вільно-радикальним механізмом [135, 169]. Первинними продуктами окиснення речовин вугілля є перекиси, при розпаді яких утворюються нові вільні радикали, внаслідок чого звичайна термічна деструкція вугілля в присутності нітриту натрію переростає в термоокиснювальну деструкцію [169, 170]. Процес стає автокаталитическим. Розвиваються численні екзотермічні реакції розкладання пероксидів і з'єднання радикалів, що призводять до виділення значної кількості тепла. Зразок вугілля швидко розігрівається, відбувається його займання. Точка займання кожної конкретної марки вугілля різна і залежить від ступеня його первісного окиснення.

Для прискореного окиснення вугілля в лабораторії найчастіше використовують перекис водню або азотну кислоту. Доведено, що на першому етапі в результаті впливу зазначених окиснювачів на поверхні вугілля формуються функціональні групи: карбоксильні і гідроксильні (фенольні та спиртові) [171, 172]. Більш тривала дія окиснювачів призводить до другого етапу окиснення, при якому гідроксильні групи речовин вугілля утворюють з окиснювачем гідропероксид. Такі реакції за участю 30 %-ного перекису водню протікають за схемою:



де R – вуглецьвмісні речовини вугілля.

Гідроксиди, як відомо, дуже нестійкі. При нагріванні, а також у присутності вільних радикалів вони легко розкладаються. Розкладання зазвичай починається гемолітичним розривом зв'язку O-O, який є найменш міцним в молекулах гідропероксидів. Енергія зв'язку складає всього 143 кДж/моль [173]:



Можна припустити, що бурхливе розкладання гідропероксидів окисненого вугілля починається під впливом внесеного в нього нітриту натрію (точніше продуктів його розкладу). Це викликає ланцюгові реакції окиснення продуктів деструкції вугілля. Тепло екзотермічних реакцій окиснення, яке виділяється, призводить до самозаймання зразка вугілля. Точка займання такого попередньо окисненого перекисом водню вугілля, як правило, найбільш низька.

Добавка бензидина, відомого своїми відновними властивостями, в дослідах визначення ступеня окиснення вугілля зводиться до нейтралізації дії надлишку вільних радикалів в реакційній суміші, що в кінцевому підсумку дозволяє отримувати значення температур займання наближеними до таких для свіжого неокисненого вугілля.

Установка для визначення ступеня окиснення вугілля являє собою лабораторний комплекс (рис. 2.2), який складається з електропечі 1, мідного блоку 2, термопар 3, 4, блоку регулювання температури нагріву печі 5, чотирьох комплектів, що складаються з пробірок 6, бюреток 7, склянок 8 і двох лабораторних штативів.

Основним елементом установки є піч електрична (рис. 2.3) з мідним блоком, в якій нагрівають досліджуване вугілля для визначення температури займання. Відбір і приготування досліджуваних проб для лабораторного випробування виконують згідно ДСТУ 4096 [174], ДСТУ ISO 13909–1–4 [175–178], ДСТУ ISO 14180:2003 [179].

Для визначення окиснення і ступеня окиснення використовують аналітичну пробу з розміром частинок вугілля менше 0,2 мм.

Дослідженнями [180] встановлено, що окиснення вугілля впливає на ефективність його збагачення і найбільше на процес флотації, тому при

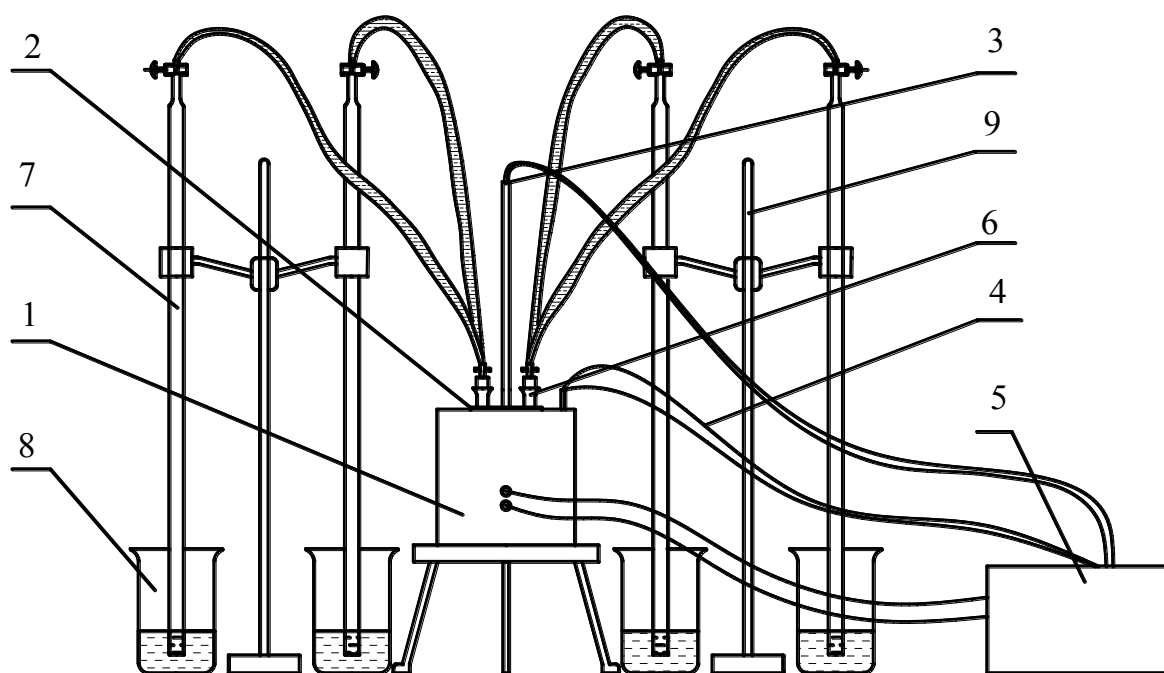


Рис. 2.2 Устаткування для визначення температур займання: 1 електропіч, 2 мідний блок, 3, 4 термопари, 5 блок регулювання температури нагріву печі, 6 пробірки, 7 бюретки, 8 склянки, 9 лабораторні штативи.

розробці національного стандарту проведені дослідження, спрямовані на встановлення можливості використання для визначення окиснення вугілля з фактичної зольністю.

Для цього були відібрані проби вугілля різних родовищ та визначено окиснення і ступінь окиснення в рядовому і збагаченому вугіллі. Результати випробувань наведені в таблиці 2.2.

Дані табл. 2.2 свідчать, що показники окиснення і ступеня окиснення помітно вище в незбагаченому вугіллі. На нашу думку, підвищене окиснення незбагаченого вугілля обумовлена специфічним впливом на цей показник мінеральних компонентів [181]. З огляду на викладене, в ДСТУ внесені дві нові примітки, що стосуються зольності досліджуваних проб вугілля.



Піч електрична

Блок мідний

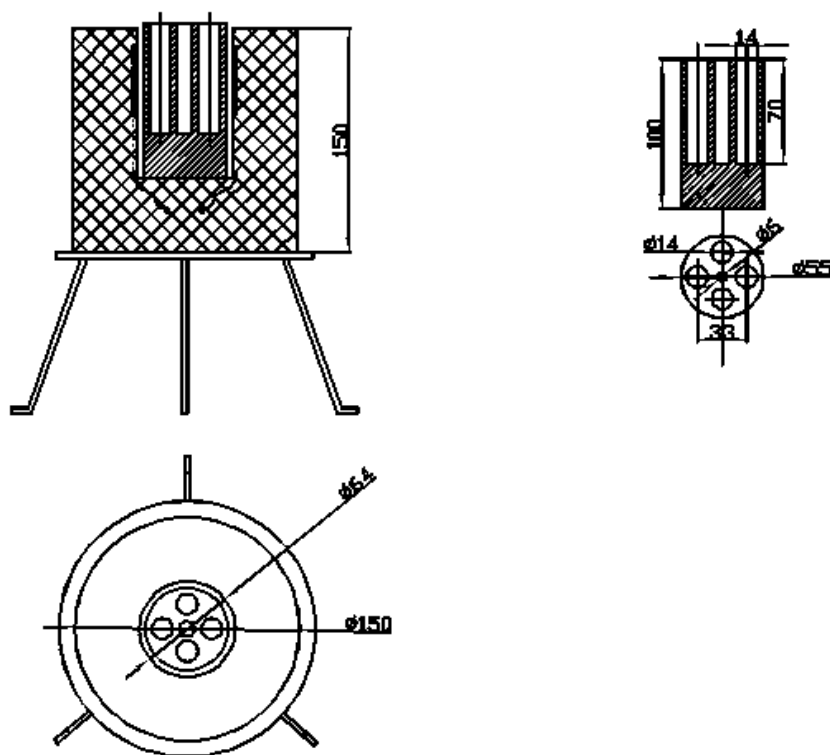


Рис. 2.3 – Конструкція електричної печі з мідним блоком для визначення температур займання

Примітка 1. Перевищення зольності вугілля більше 10 % може змінювати результати визначення окиснення і ступеня окиснення. У зв'язку з цим вугілля з зольністю більше 10 % необхідно збагатити згідно ДСТУ 3550 [182]. Концентрати вуглезабагачувальних фабрик, для яких встановлено рівень зольності більше 10 %, досліджуються при фактичній зольності.

Примітка 2. Для дослідницьких цілей, а також для планування роботи вуглезабагачувальної фабрики (зокрема процесу флотації), допускається проведення аналізу окиснення вугілля при його фактичній зольності.

З огляду на каталітичний вплив вмісту мінеральних компонентів на показник окиснення, досліджували вплив залишкового вмісту  $\text{ZnCl}_2$  після збагачення згідно ДСТУ 3550 [182] на величину  $\Delta t$  (табл. 2.3).

Таблиця 2.2 – Вплив зольності вугілля на величини показників його окиснення

Номер проби	Марка вугілля	Показники технічного аналізу, %		Показники окиснення за ДСТУ 7611:2014	
		$W^a$	$A^d$	$\Delta t, ^\circ C$	$d_0, \%$
1	Г	4,9	31,8	38	50,0
		4,9	6,6	12	19,0
2	Г	1,1	41,2	9	–
		1,1	8,4	3	–
3	Г	1,3	35,7	6	–
		1,3	6,8	4	–
4	Г	1,4	42,8	21	–
		1,4	7,5	5	–
5	Г	1,2	33,4	23	–
		1,2	6,8	3	–
6	Ж	1,3	31,8	7	21,9
		1,3	6,2	3	5,6
7	Ж	1,2	34,8	3	17,6
		1,4	8,3	2	7,7
8	К	1,2	33,7	5	–
		1,2	9,3	4	–

Таблиця 2.3 – Вплив ретельності промивання вугільного концентрату на величину показників його окиснення

Номер проби	Марка	Показники технічного аналізу, %		рН-середовища	Показники окиснення за ДСТУ 7611:2014	
					$\Delta t, ^\circ C$	$d_0, \%$
		$W^a$	$A^d$			
6	Ж	1,3	6,2	Кисла	9	37,5
				Нейтральна	3	5,6
7	Ж	1,4	8,3	Кисла	7	63,6
				Нейтральна	2	7,7

Залишковий вміст  $\text{ZnCl}_2$  оцінювали з використанням індикатора (нейтральне або кисле середовище). Дані таблиці 2.3 свідчать, що ретельне промивання (доведення до нейтрального середовища) є важливим підготовчим етапом перед визначенням окиснення вугілля і може істотно вплинути на результати досліджень: показник окиснення може змінюватися приблизно в три рази (проба №6), а ступінь окиснення більш ніж в 8 раз (проба №7).

Для підтвердження отриманих даних були проведені дослідження [183] по визначенню впливу рідини, в якій виконувалося збагачення вугілля, на показники його окиснення. Проби рядового вугілля збагачувалися в нейтральному середовищі – чотирихлористому вуглеці ( $\text{CCl}_4$ ) і кислому середовищі – хлористому цинку ( $\text{ZnCl}_2$ ) з подальшим визначенням в них показника окиснення (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Показники окиснення ( $\Delta t$ ) вугільних концентратів, збагачених в  $\text{ZnCl}_2$  і  $\text{CCl}_4$

Найменування проби	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	
	$\text{ZnCl}_2$	$\text{CCl}_4$
шахта «Ясинівська-Глибока», пласт $l_4$ , 2-я західна лава	6	5
шахта «Ясинівська-Глибока», пласт $l_2^I$ , 1-а східна лава	8	6
шахта «Ясинівська Глибока», пласт $l_4$ , 2-а східна лава	8	6
шахта ім. Румянцева, пласт «Великан»	14	1
шахта ім. Румянцева, пласт «Каменка»	11,5	2
шахта ім. Румянцева, пласт «П'ята», №113	24	1
шахта ім. Калініна, «ДВЕК», пласт «Ливенский», $h_{10}$	14	2
шахта ім. Калініна, пласт «Олександрівський», №109	15	7
шахта ім. Калініна, пласт «Олександрівський», №110	17	1
шахта ім. Калініна, пласт «П'ята», №113	37	4

Дані таблиці 2.4, показують, що значення окиснення в пробах вугільних концентратів шахти «Ясинівська-Глибока», отримані при збагаченні як в  $\text{ZnCl}_2$  так і в  $\text{CCl}_4$  практично аналогічні (хоча і трохи вище в пробах, збагачених в

ZnCl<sub>2</sub>), що може свідчити про ретельність промивання даних проб після збагачення (доведення до нейтрального середовища).

З іншого боку, окиснення, визначене в пробах вугільних концентратів шахти ім. Румянцева, ім. Калініна (ДП «Артемвугілля») та ім. Калініна («ДВЕК»), отриманих при збагаченні в ZnCl<sub>2</sub>, значно вище, ніж у аналогічних проб, збагачених в CCl<sub>4</sub>, з чого можна зробити висновок про недостатню міру промивання проб після збагачення (кисле середовище).

Виходячи з цього, необхідно ретельно промивати вугілля після збагачення (особливо в ZnCl<sub>2</sub>) з перевіркою індикатором до нейтрального середовища.

У базовій методиці визначення окиснення вугілля було зроблено примітку про можливе використання зменшених удвічі наважок вугілля, нітриту натрію і бензидину.

Для цього був виконаний експеримент з встановлення відтворюваності результатів випробуваного вугілля при використанні повних наважок і зменшених удвічі (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Вплив зміни маси наважки на значення показників окиснення вугілля

Номер проби	Марка вугілля	Показники технічного аналізу, %		Маса наважки проби	Показники окиснення за ДСТУ 7611:2014	
		$W^a$	$A^d$		$\Delta t, ^\circ C$	$d_0, \%$
1	Г	4,9	6,6	Повна	12	19,0
				½ наважки	14	45,2
6	Ж	1,3	6,2	Повна	9	37,5
				½ наважки	4	8,9
7	Ж	1,4	8,3	Повна	2	7,7
				½ наважка	2	8,7

З даних таблиці 2.5 можна побачити, що значення окиснення і ступеня окиснення вугілля різних за масою наважок неоднакові, що обумовлено різною кількістю газоподібних продуктів при займанні вугілля з різною величиною наважки. Тому в остаточній редакції ДСТУ 7611:2014 примітка про можливість використання зменшених удвічі наважок виключено.

При визначенні окиснення вугілля на різних коксохімічних підприємствах виникли питання щодо вибору єдиного типу пробірок. У зв'язку з цим оцінювали вплив розміру і, відповідно, обсягу використаних пробірок на значення показника окиснення. Значення температур займання проби вугілля, визначені в пробірках різного розміру, і, відповідно, обсягу наведені в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Значення температури займання проби вугілля, отримані в пробірках різного розміру

№	Розмір пробірки, мм	Об'єм пробірки, $V_{пр}, \text{см}^3$	Температура займання, $t_z, ^\circ\text{C}$
1	13×90	8,2	380,6
2	13×100	9,2	383,0
3	13×120	11,2	385,0

Математична залежність температури займання від об'єму пробірки, описується лінійним рівнянням (2.6), коефіцієнт детермінації якого становить 0,94.

$$t_z = 1,4V_{np} + 369,52 . \quad (2.6)$$

Поясненням цьому служить той факт, що реакційній газоподібній суміші необхідно спочатку заповнити об'єм пробірки, лише після чого вона направляється в приймальний стакан, де за моментом інтенсивного газовиділення візуально фіксують температуру займання.

Таким чином, для уніфікації методу і отримання достовірних результатів температури займання, а також проведення міжлабораторних порівнянь даних бажано використовувати єдиний для всіх лабораторій тип пробірок: П1–13–120 згідно ТУ-У 00480945–009–99 [184].

Результати визначення окиснення і ступеня окиснення вугілля обчислюють до першого десяткового знака і округлюють до цілого числа.

Встановлено допустимі розбіжності за такими показниками, як збіжність і відтворюваність (табл. 2.7).

Таблиця 2.7 – Допустимі розбіжності

Показники	Допустимі розбіжності	
	збіжність, $d_2$	відтворюваність, $D_2$
Окиснення, $\Delta t$ , °C	2	3
Ступінь окиснення, $d_0$ , %	4	6

## 2.3 Пошук альтернативного відновника

У методі для визначення ступеня окиснення вугілля в якості відновлювача використовується бензидин.

Згідно з довідковими даними [185], бензидин (4,4'-діамінодіфеніл), хімічна формула якого  $C_{12}H_{12}N_2$ , являє собою білі або злегка жовтуваті дрібноголчасті кристали, які темніють на світлі і повітрі, важкорозчинні у воді і легко в спирті і ефірі. Молярна маса бензидина 184,24 г/моль температура плавлення 122–125 °C, за своїми хімічними властивостями бензидин є типовим ароматичним аміном.

Внаслідок того, що бензидин є токсичною і канцерогенною речовиною, наявність його в повітрі робочої зони не допускається, а контакт персоналу лабораторії (при вдиханні і через шкіру) з ним бажано повністю виключити.

З огляду на викладене, вважаємо за доцільне заміну (або альтернативне використання) бензидина в методиці з визначенням показника окиснення вугілля на менш токсичну сполуку [186].

За літературними даними [11, 23, 26, 63, 187–190], антипірогени або речовини, які використовують для пригнічення процесу окиснення можна розділити на дві основні групи – неорганічні і органічні.

Як неорганічні інгібітори процесу окиснення відомі розчини наступних солей:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і ін.

В роботі [63] показано, що обробка розчинами солей  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  дозволила підвищити температуру займання вугілля, при цьому підвищення температури можна віднести і до впливу самої солі, так як кількість кисеньвмісних груп у вугіллі, після обробки цими розчинами не зростає.

Більш широко в літературі освітлено використання органічних інгібіторів, що додаються при окисненні вугілля. У роботах [11, 23, 26, 63, 187–192] детально вивчено вплив таких речовин, як щавлева кислота, суміш хінолінів з фенолами,  $\alpha$ -нафтиламін, діфініламін,  $\alpha$ -нафтол,  $\alpha$ -нафтиламін і гідрохінон.

В роботі [186] також наведені результати досліджень щодо впливу органічних барвників на зміну температури займання кузнєцького окисненого вугілля з температурою займання 320 °С. Результати досліджень показали, що тільки метиловий фіолетовий з концентрацією 17 %, флавантрен з концентрацією 10 % і *n*-толуїдин з концентрацією 10 % значно підвищують температуру займання окисненого вугілля і її значення близьке до температури займання вугілля, обробленого бензидином. Автором зазначено, що барвники, що володіють властивостями основ, збільшують температуру займання, а кислі і нейтральні барвники її змінюють не суттєво.

У роботах [191, 192] використовувалися інгібітори амінного і фенольного типів для зниження швидкості окиснення газового і довгополум'яного вугілля. Обробка в паровій фазі вугілля гідрохіноном,  $\alpha$ -нафтиламіном і  $\alpha$ -нафтолом зумовила зниження швидкості утворення кисневмісних груп, вмісту ПМЦ і зниження швидкості поглинання вугіллям кисню.

З огляду на літературні, довідкові дані та досвід роботи ДП «УХІН» в цій області, для лабораторних досліджень, з урахуванням обраних раніше

критеріїв (досяжності, невисокій вартості, агрегатного стану), було обрано такі речовини, фізико-хімічні характеристики яких наведені в табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Фізико-хімічна характеристика реагентів

№	Найменування	Хімічна формула	Молярна маса, г/моль	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °С
1	Гідрохінон	$C_6H_4(OH)_2$	110,0	1,30	172,0
2	Метилловий фіолетовий	$C_{24}H_{28}ClN_3$	393,9	н.д.	137,0
3	<i>n</i> -толуїдин	$C_7H_9N$	107,2	0,96	44,5

Для оцінки можливості обраних реагентів відновлювати вугілля, що характеризується високим ступенем окиснення, вугільний концентрат газового вугілля ЦЗФ «Щедрухінська» піддали спеціальному окисненню в сушильній шафі за температурою 140 °С, при вільному доступі повітря, за методикою, викладеною в [193]. Ця температура окиснення на думку ряду дослідників [23, 24], є граничною, при якій не відбувається термічної деструкції органічної маси вугілля. Показник окиснення, визначений після 4 годин лабораторного окиснення, склав  $\Delta t=13$  °С, при цьому, температура займання випробуваного вугілля склала  $t_3=317$  °С, а температура займання відновленого бензидином вугілля дорівнювала  $t_{36}=330$  °С.

У табл. 2.9 наведені значення температур займання вугілля з додаванням бензидина (еталон) і вибраних реагентів в різному процентному співвідношенні.

Необхідно відзначити, що кількість конкретного реагенту вибрано з урахуванням даних робіт [191, 192] з певним запасом.

З таблиці 2.9 видно, що такі реагенти як гідрохінон і метилловий фіолетовий, в даній концентрації не тільки не підвищують, а й знижують температуру займання вугілля нижче 317 °С, внаслідок чого, використання їх в якості відновника неможливо.



Таблиця 2.9 – Залежність температури займання вугільного концентрату ЦЗФ  
«Щедрухінська» від використаного реагенту

№	Найменування реагента	Концентрація, %	Номер досліду	Температура займання, $t_{36}$ , °C
1	Бензидин	2,5	1	344
			2	343
			Середнє	344
2	Гідрохінон	5	1	314
			2	317
			Середнє	316
3	Метилловий фіолетовий	20	1	324
			2	325
			Середнє	325
4	<i>n</i> -толуїдин	15	1	344
			2	343
			Середнє	344

З огляду на те, що *n*-толуїдин в кількості 15 % від маси наважки підвищує температуру займання вугілля до тієї ж температури займання, що і при використанні бензидина, його можна рекомендувати для подальших досліджень.

Для запобігання невиправданих витрат реагенту, підбирали мінімально допустиму кількість *n*-толуїдину, достатню для повного відновлення вугілля (табл. 2.10).

За даними таблиці 2.10 середні значення температур займання суміші вугілля з різною кількістю *n*-толуїдину (5, 10, 15 %) однакові, отже для відновлення властивостей окисненого вугілля досить 5 % *n*-толуїдину.

Таку ж кількість *n*-толуїдину було перевірено при відновленні більш окисненого вугілля. Попередньо окиснений вугільний концентрат ЦЗФ

Таблиця 2.10 – Вплив кількості *n*-толуїдину на температуру займання вугілля

Номер досліду	Концентрація <i>n</i> -толуїдину, %	Температура займання, $t_{36}$ , °C
1	5	345
2		343
3		344
4		342
Середнє		344
1	10	342
2		346
3		343
4		344
Середнє		344
1	15	344
2		343
Середнє		344

«Щедрухінська» ( $\Delta t=3$  °C) піддали подальшому лабораторному окисненню протягом 4 годин, після чого показник окиснення ( $\Delta t$ ) досяг 22 °C. Одночасно вивчалася можливість зменшення концентрації *n*-толуїдину з метою зниження його витрати. Концентрація *n*-толуїдину і температура займання його суміші з вугіллям представлені в таблиці 2.11, з якої видно, що мінімально допустима кількість *n*-толуїдина для повного відновлення вугілля становить 5 %.

З досвіду роботи ДП «УХІН» виявлено, що вугілля з більшим, ніж 22 °C значенням показника окиснення в повсякденній практиці зустрічаються вкрай рідко. Внаслідок цього, додаткова перевірка відновної здатності 5 % *n*-толуїдину на вугіллі з більш високим ступенем окиснення не проводилася.

Була перевірена можливість використання *n*-толуїдина при визначенні окиснення широкого кола вугілля різних марок (від «Г» до «ПС») і басейнів (Донецький, Кузнецький), якісні показники яких наведено в табл. 2.12–2.13.

Таблиця 2.11 – Вплив кількості *n*-толуїдину на температуру займання вугілля

Номер досліджу	Концентрація <i>n</i> -толуїдину в суміші, %	Температура займання, $t_{зв}$ , °C
1	2,5	332
2		336
3		337
4		334
Середне		335
1	4	341
2		340
3		342
4		342
Середне		341
1	5	343
2		344
3		343
4		344
Середне		344

Для порівняння використовували бензидин як еталон, всі інші методологічні операції залишилися без зміни [194]. Отримані результати представлені в таблиці 2.14.

З даних таблиці 2.14 можна побачити, що досліджені вугільні концентрати мають різний рівень показника окиснення  $\Delta t$  від 1 до 23 °C, при цьому значення температур займання при заміні бензидину *n*-толуїдином не перевищують допустимий в методиці розбіжність (2 °C), а величини показника окиснення ( $\Delta t$ ) близькі.

З урахуванням викладеного, можна зробити висновок про можливість використання *n*-толуїдину в якості альтернативного відновника в методиці за визначенням показника окиснення і ступеня окиснення вугілля.

Таблиця 2.12 – Технологічні властивості вугільних концентратів

№	Постачальник, басейн	Марка	Технічний аналіз, %				Пластометричні показники, мм	
			A <sup>d</sup>	S <sup>d</sup> <sub>t</sub>	V <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	x	y
1	ЦЗФ «Щедрухінська», Кузнецький	Г	8,0	0,53	36,6	39,8	43	6
2	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецький	Г	7,6	0,48	35,8	38,7	49	6
3	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецький	Г	7,2	1,50	36,8	39,7	58	7
4	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецький	Г	10,1	1,25	36,3	40,4	48	6
5	ЦЗФ «Самсонівська», Донецький	ГЖП	9,8	0,72	30,0	33,2	32	13
6	ЦЗФ «Дуванська», Донецький	Ж	7,5	2,45	30,9	33,4	35	17
7	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецький	Ж	7,2	1,57	29,5	31,8	10	20
8	ЦЗФ «Свято-Варваринська», Донецький	К	8,5	0,76	27,3	29,8	16	15
9	р-з «Червоний Брод», Кузнецький	КСН	7,4	0,44	22,2	24,0	38	9
10	ЦЗФ «Вузлівська», Донецький	ПС	7,9	2,33	19,1	20,8	10	13

Таблиця 2.13. – Петрографічна характеристика вугільних концентратів

№	Постачальник, басейн	Марка	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %						Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %							
										Марки вугілля, які умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту							
$V_t$	$S_v$	$I$	$L$	$\Sigma OK$	$R_o$	Д	ДГ	Г	Ж	К	ПС	П					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
1	ЦЗФ «Щедрухінська», Кузнецький	Г	82	2	15	1	17	0,66	0	44	56	0	0	0	0		
2	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецький	Г	73	0	25	2	25	0,68	0	37	60	3	0	0	0		
3	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецький	Г	67	0	24	9	9	0,78	0	24	59	13	1	2	1		
4	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецький	Г	66	0	29	5	29	0,75	1	24	67	8	0	0	0		
5	ЦЗФ «Самсонівська», Донецький	ГЖП	90	0	8	2	8	1,01	0	2	26	66	3	2	1		

Продовження таблиці 2.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
6	ЦЗФ «Дуванська», Донецький	Ж	90	1	6	3	7	1,02	0	0	17	78	4	1	0
7	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецкий	Ж	92	0	6	2	6	1,01	0	0	5	95	0	0	0
8	ЦЗФ «Свято- Варваринська», Донецький	К	91	0	8	1	8	1,13	0	0	0	83	17	0	0
9	р-з «Червоний Брод», Кузнецкий	КСН	38	3	59	0	61	1,04	0	0	12	80	8	0	0
10	ЦЗФ «Вузлівська», Донецький	ПС	93	1	6	0	7	1,52	0	0	0	3	18	70	9

Таблиця 2.14 – Температура займання та показники окиснення вугілля різних марок з використанням різних відновників

№	Постачальник, басейн	Марка	Температу- ра займання, $t_3$ , °C	Температура займання з використанням бензидину, $t_{зб}$ , °C			Показник окиснен- ня, $\Delta t$ , °C	Температура займання з використанням $n$ - толуїдину, $t_{зв}$ , °C			Показник окиснення, $\Delta t$ , °C
				1	2	середн я		1	2	середня	
1	ЦЗФ «Щедрухінська», Кузнецкий	Г	340	344	344	344	4	344	343	344	4
2	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецкий	Г	340	349	348	349	9	351	350	351	11
3	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецкий	Г	342	357	358	358	16	359	357	358	16
4	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецкий	Г	332	354	355	355	23	352	353	353	21
5	ЦЗФ «Самсоноівська», Донецкий	Ж	368	372	372	372	4	371	372	372	4
6	ЦЗФ «Дуванська», Донецкий	Ж	378	378	379	379	1	379	380	380	2
7	ТОВ «Промвугільсервіс», Кузнецкий	ГЖП	369	372	373	373	4	373	374	374	5
8	ЦЗФ «Свято- Варваринська», Донецкий	К	388	390	390	390	1	389	391	390	2
9	р-з «Червоний Брод», Кузнецкий	КСН	391	393	394	394	3	393	395	394	3
10	ЦЗФ «Вузлівська», Донецкий	ПС	402	405	404	405	3	403	404	404	2

У разі виникнення арбітражних суперечок в якості відновника необхідно використовувати бензидин.

Необхідно відзначити, що за довідковими даними [195–197] ГДК *n*-толуїдина в атмосфері становить 0,05–0,1 мг/м<sup>3</sup>, в повітрі робочої зони 1 мг/м<sup>3</sup>, що можна порівняти з ГДК таких широко поширених в лабораторній практиці реагентів, як сірчана кислота, йод і більшість ангідридів органічних кислот.

## 2.4 Розроблення стандартного зразка з фіксованою температурою займання

Для контролю роботи установки і точності виконання методики необхідний стандартний зразок підприємства (СЗП) з фіксованою температурою займання [198]. Точка займання є найменшою температурою речовини, при нагріванні до якої відбувається різке збільшення швидкості екзотермічних об'ємних реакцій, що приводить до виникнення полум'яного горіння і/або вибуху. Ця температура потрібна для досягнення енергії активації реакції горіння [199]. Діапазон значень температур займання ( $t_{36}$ ) неокисненого вугілля різних марок наведено в табл. 2.15 [23].

Таблиця 2.15 – Температура займання неокисненого вугілля

Марка	Температура займання, $t_{36}$ , °C
Д	305–315
Г	320–340
Ж	350–360
К	365–370
ПС	375–380
П	390–395

Погоджуючись з наведеними діапазоном значень, необхідно відзначити, що температура займання неокисненого вугілля може досягати 418 °C.



В.С. Веселовським і Г.Л. Орлеанською [61] встановлено, що температура займання кам'яного вугілля знижується внаслідок його окиснення (рис. 2.4), через що його неможливо використовувати як вихідний матеріал для СЗП.

Аналізуючи графічну залежність, наведену на рис. 2.4, можна констатувати, що зниження температури займання ( $\Delta t$ ) в залежності від ступеня метаморфізму вугілля становить в середньому 30–40 °С, однак в практиці роботи ДП «УХІН» мали місце випадки, коли це зниження ( $\Delta t$ ) досягало 52 °С.

Виходячи з викладеного, здійснено аналіз органічних вуглецевмісних речовин на предмет використання їх в якості СЗП, причому головною умовою було, щоб значення їх температур займання не змінювалися протягом певного проміжку часу.

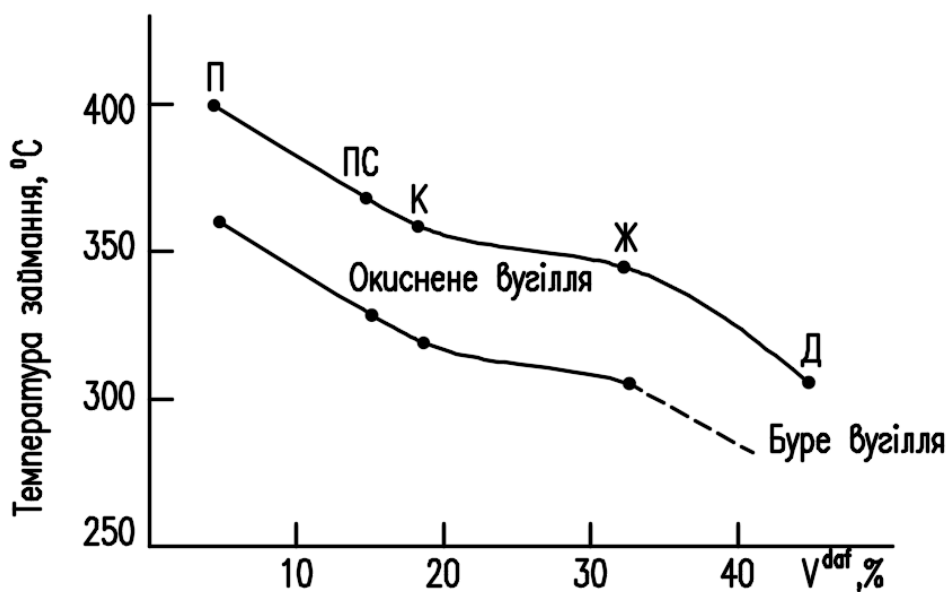


Рис. 2.4 Зниження температур займання при окисненні вугілля різного ступеня метаморфізму

З цією метою були досліджені наступні вуглецевмісні речовини:

- активоване вугілля марки ОУ-А, згідно з ГОСТ 4453–74 [200];
- коксовий корольок, отриманий в лабораторних умовах (пластометричному стакані) [201], з кінцевою температурою нагріву 600 °С.

В пластометричному стакані між низом і верхом завантаження є великий перепад температур, тому використовувався тільки нижній шар корольків, товщиною 10–12 мм [202];

– кокс, отриманий в 5-ти кілограмовій лабораторній печі конструкції ДП «УХІН» [59], з кінцевою температурою нагріву 950 °С;

– кокс, отриманий методом ящикового коксування в заводських умовах [203], з кінцевою температурою нагріву 1050 °С;

– промисловий кокс, отриманий в заводських умовах [160], з кінцевою температурою 1050 °С.

У таблиці 2.16 наведені дані технічного аналізу і температур займання досліджених речовин

Таблиця 2.16 – Технологічні властивості вуглецевмісних речовин

№	Речовина	Технічний аналіз, %			$t_z$ , °С
		$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	
1	Активоване вугілля	5,2	0,09	12,0	257
2	Коксовий корольок	10,1	0,77	8,5	385
3	Лабораторний кокс	11,6	0,77	1,4	389
4	Ящиковий кокс	11,1	0,54	0,6	435
5	Заводський кокс	11,1	0,83	0,5	443

За наведеним вище діапазоном значень температур займання кам'яного вугілля (305–420 °С), речовини №1, 4, 5 не можуть бути використані в якості стандартного зразка, так як значення їх температур займання (відповідно 257, 435, 443 °С) виходять за рамки зазначеного інтервалу.

Момент займання проб №3, 4, 5 характеризується відсутністю явного займання і супроводжується незначним газовиділенням, що ускладнює його точну реєстрацію. Дана обставина викликана недостатньою кількістю летких речовин (0,5–1,4 %) в цих пробах.

На відміну від проб №1, 3, 5, температура займання проби №2 входить в діапазон значень температур займання кам'яного вугілля, а момент займання супроводжується рясним газовиділенням і характерним хлопком, що забезпечує

його точну реєстрацію. Елементний склад органічної маси проби №2 наведений в таблиці 2.17.

Таблиця 2.17 – Елементний склад органічної маси проби №2

Елементний склад, %			
$C^{daf}$	$H^{daf}$	$S_t^d$	$N^{daf} + O_d^{daf}$
91,12	3,22	0,77	4,89

Для перевірки стабільності властивостей передбачуваного стандартного зразка, протягом року (1 раз на місяць) виконували визначення температури його займання. За результатами визначень наведених в табл. 2.18, можна відзначити, що їх розбіжності не перевищують допустиму похибку визначення (2 °C) в одній лабораторії.

Таблиця 2.18 – Значення температур займання коксового корольку протягом року

Місяць	$t_z$ , °C	Місяць	$t_z$ , °C
1	385	7	385
2	386	8	386
3	386	9	384
4	384	10	384
5	385	11	385
6	385	12	386

Стандартний зразок підприємства з атестованим значенням температури займання розроблявся відповідно до СОУ-Н МПП 77.080-011:2004 [204]. Згідно з положеннями цього нормативного документа основною вимогою до СЗП є забезпечення сталості визначаємих значень показників його якості (температури займання).

Однорідність і стабільність проби СЗП оцінювалася методами, викладеними за СОУ-Н МПП 77.080–011:2004 [204].

На підставі статистичної обробки отриманих експериментальних даних встановлено атестоване значення температури займання –  $385 \pm 1$  °C.

## Висновки за розділом 2

1. В результаті проведених досліджень для визначення окиснення і ступеня окиснення вугілля в Україні запропоновано удосконалений метод ІГС-УХІН.
2. В якості альтернативного відновника запропоновано використовувати *n*-толуїдин, який характеризується задовільними показниками токсичності.
3. Для отримання достовірних результатів температури займання, а також проведення міжлабораторних порівнянь даних необхідно всім лабораторіям використовувати єдиний тип пробірки: П1–13–120 згідно ТУ У 00480945–009–99.
4. Метод стандартизовано і введено в дію як ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення».
5. Запропоновано в якості стандартного зразка використовувати коксовий корольок, отриманий після визначення пластометричних показників вугілля, що характеризується стабільністю властивостей і величиною температури займання, вкладається в діапазон фактичних значень температур займання кам'яного вугілля. Стандартний зразок виготовлено і передано коксохімічним підприємствам України.

## РОЗДІЛ 3

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ В ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ

#### 3.1 Визначення зміни складу та властивостей вугілля на різних стадіях його окиснення

Проведено спеціальне дослідження з вивчення процесу окиснення вугілля, що безпосередньо використовується в технологічному процесі отримання доменного коксу на коксохімічних підприємствах України.

Були відібрані концентрати вугілля тих марок, які найбільш широко використовуються в вугільних шихтах коксохімічних підприємств України [193]: донецьке вугілля марок «Г», «Ж», «К» і «ПС»; російське марок «Г» і «КСН».

Характеристика досліджених вугільних концентратів наведена в табл. 3.1–3.4.

Аналізуючи дані таблиці 3.1, можна констатувати, що відібрані проби характеризуються невисокою аналітичної вологою (що побічно свідчить про відсутність окиснення) і низькою зольністю (крім російського вугілля ТОВ «Промвугіллясервіс»), нормованими для цього вугілля значеннями вмісту загальної сірки і виходу летких речовин. Величина вищої теплоти згоряння зростає з ростом ступеня метаморфізму дослідженого вугілля. Індекс Рогу змінюється від 18 до 73 од. з мінімальним значенням у вугіллі розрізу «Червоний брод», марки «КСН», і максимальним значенням вугілля ЦЗФ «Калінінська», марки «Ж».

Петрографічні характеристики, наведені в таблиці 3.2, свідчать про те, що вугілля не є ідентичними за петрографічним складом. Російське вугілля (ТОВ «Промвугіллясервіс», марка «Г» і розрізу «Червоний Брод», марка «КСН»), а також концентрат ЦЗФ «Селідівська», марка «Г», мають підвищений вміст

Таблиця 3.1 – Технологічні властивості і генетичні характеристики досліджених вугільних концентратів

Постачальник	Марка	Технічний аналіз, %					Вища теплота згоряння, МДж/кг	Індекс Рогу, од.	Коефіцієнт розмолотості за Хардгрівим, од.
		$W^a$	$A^d$	$S_t^d$	$V^d$	$V^{daf}$			
ТОВ									
«Промвугіллясервіс», РФ	Г	1,5	10,0	0,56	33,7	37,4	34,59	39	52
ЦЗФ «Селівська», Україна	Г	1,1	6,4	1,28	35,6	38,0	35,00	34	59
ЦЗФ «Калінінська», Україна	Ж	1,2	7,5	1,08	30,4	32,9	35,49	73	67
ш/у «Покровське», Україна	К	1,1	7,1	0,77	26,9	28,9	35,52	58	87
ЦЗФ «Вузлівська», Україна	ПС	0,7	8,7	1,89	18,2	20,0	36,01	27	93
Розріз «Червоний Брод», РФ	КСН	1,1	6,5	0,35	22,7	24,2	35,65	18	86

суми фюзенізованих компонентів від 23 до 65 %. Вугільний концентрат ЦЗФ «Селідівська» містить в своєму складі 12 % мацералів групи липтиніту.

Таблиця 3.2 – Петрографічна характеристика вугільних концентратів

Постачальник	Марка	Окиснення за ГОСТ 8930–94, %	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній показник відбиття вітриніту, %
		$OK_n$	$V_t$	$S_v$	$I$	$L$	$\Sigma OK$	$R_o$
ТОВ «Промвугілля-сервіс», РФ	Г	0	76	1	22	1	23	0,70
ЦЗФ «Селідівська», Україна	Г	0	58	1	29	12	30	0,70
ЦЗФ «Калінінська», Україна	Ж	0	91	0	7	2	7	0,99
ш/у «Покровське», Україна	К	0	86	0	12	2	12	1,09
ЦЗФ «Вузлівська», Україна	ПС	0	90	1	9	0	10	1,58
Розріз «Червоний Брод», РФ	КСН	0	34	3	63	0	65	1,06

Вугільні концентрати досліджувалися за ГОСТ 8930–94 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення» [40], в результаті чого було встановлено відсутність у них окиснених ділянок.

Наведені в таблиці 3.3 показники пластично-в'язких властивостей досліджених вугільних концентратів змінюються односпрямовано.

Таблиця 3.3 – Пластично-в'язкі властивості досліджених вугільних концентратів

Постачальник	Марка	Пласто-метричні показники, мм		Індекс вільного спучування	Дилатація згідно Одіберу-Арну				
		<i>x</i>	<i>y</i>		<i>t</i> <sub>I</sub> , °C	<i>t</i> <sub>II</sub> , °C	<i>t</i> <sub>III</sub> , °C	<i>a</i> , %	<i>b</i> , %
ТОВ «Промвугілля-сервіс», РФ	Г	31	13	4	366	419	441	27	10
ЦЗФ «Селідівська», Україна	Г	47	11	3,5	391	428	446	23	4
ЦЗФ «Калінінська», Україна	Ж	15	17	8	368	419	461	33	101
ш/у «Покровське», Україна	К	14	13	8	396	436	472	32	60
ЦЗФ «Вузлівська», Україна	ПС	17	12	3,5	424	473	-	21	т.сж
Розріз «Червоний Брод», РФ	КСН	34	6	1,5	416	500	-	14	сж. при 500

Так, більшій товщині пластичного шару, як правило, відповідає більша величина спікливої здатності за Рогу (RI) (таблиця 3.1), а також більші значення індексу вільного спучування (FSI) і дилатації по Одібер-Арну (*b*, табл. 3.3).

Як можна побачити з наведених в табл. 3.4 даних, вміст вуглецю закономірно зростає з ростом показника відбиття вітриніту і змінюється від 83,75 до 88,76 %. Вміст водню змінюється від 5,04 % у вугіллі ЦЗФ «Вузлівська» (марка «ПС») до 6,25 % в газовому вугіллі ТОВ «Промвугіллясервіс».



Таблиця 3.4 – Елементний склад і структурні параметри органічної маси досліджених вугільних концентратів

Постачальник	Мар- ка	Елементний склад, %					Ступінь арома- тичнос- ті структу- ри	Ступінь молеку- лярної асоційо- ваності речовини вугілля
		$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$S_t^d$	$O_d^{daf}$	$f_a$	$cA$
ТОВ «Промвугіл- лясервіс», РФ	Г	84,05	6,25	2,36	0,56	6,78	0,640	0,733
ЦЗФ «Селідівська», Україна	Г	83,75	5,97	1,46	1,28	7,54	0,652	0,740
ЦЗФ «Калінінська», Україна	Ж	85,51	5,66	2,19	1,08	5,56	0,682	0,762
ш/у «Покровське», Україна	К	86,69	5,58	1,56	0,77	5,4	0,692	0,773
ЦЗФ «Вузлівська», Україна	ПС	88,76	5,04	1,64	1,89	2,67	0,736	0,803
Розріз «Червоний Брод», РФ	КСН	88,54	4,91	2,45	0,35	3,75	0,738	0,806

Підвищений вміст вуглецю і знижений вміст водню в вугіллі розрізу «Червоний Брод» при порівняно низькому показнику відбиття вітриніту ( $R_0=1,06\%$ ) викликано підвищеною кількістю мацералів групи інертиніту, що характеризуються високим вмістом вуглецю і низьким вмістом водню. Вміст кисню з ростом стадії метаморфізму, як правило, знижується.

У табл. 3.4 наведені структурні характеристики [23, 205] дослідженого вугілля, розраховані за даними елементного складу. Показник ступеня ароматичності структури  $f_a$  розраховують за формулою:

$$f_a = 1,007 - 0,3857(H/C) - 0,3725(O/C) \quad (3.1)$$

де  $H/C$  і  $O/C$  атомні відношення водню до вуглецю і кисню до вуглецю,

Показник ступеня молекулярної асоційованості речовин вугілля:

$$cA = 1 - \frac{H + 0,125(O + N + S)}{0,333C} \quad (3.2)$$

де  $C$ ,  $H$ ,  $N$  і  $S$  – вагові відсотки вуглецю, водню, азоту і сірки.

Зазначені структурні параметри відображають зростання вмісту циклічного полімеризованого вуглецю в складі макромолекул речовин вугілля за рахунок поліконденсаційних процесів, що відбуваються при метаморфізмі.

Так, ступінь ароматичності структури зростає від газового вугілля до вугілля марки «ПС» від 0,640 до 0,736. Аналогічна картина спостерігається і зі ступенем молекулярної асоційованості речовин вугілля.

Вугілля розрізу «Червоний Брод» має високі значення  $f_a$  і  $cA$  із зазначених вище причин.

В цілому, аналіз результатів дослідження показав, що вивчене вугілля помітно різняться по всьому комплексу технологічних властивостей, петрографічним і структурними характеристиками. Це повинно зумовити його різну поведінку при окисненні.

Вихідне вугілля було подрібнено до вмісту 100 % частинок розміром менше 3 мм і поміщено у лабораторні противні. Висота засипу склала 5 мм. Окиснення вугілля виконували за температурою 140 °С в сушильній шафі при вільному доступі кисню повітря. В процесі окиснення вугілля постійно перемішували для забезпечення рівномірності окиснення. Ця температура є, на думку ряду дослідників [23, 24], граничною температурою окиснення, при якій не відбувається термічної деструкції органічної маси вугілля.

Через проміжки часу в 20–30 хв від вугілля відбиралася проба на визначення окиснення. На рис. 3.1 показані графічні залежності впливу тривалості нагріву вугілля на ступінь його окиснення, а в табл. 3.5 наведені значення показників окиснення і ступеня окиснення досліджених проб вугілля в залежності від тривалості окиснення в точках переходу від однієї стадії окиснення до іншої.

Наведені на рис. 3.1 графічні залежності свідчать про те, що процес окиснення дослідженого вугілля проходить три основні стадії: початкову, інтенсивного окиснення і насичення.

Перехід від стадії до стадії на графіках виділено точками, отриманими диференціюванням рівняння третього ступеня, як точки, в яких похідна першого порядку дорівнює нулю [206]: 0 – початок дослідження; 1 – перехід від початкової стадії до стадії інтенсивного окиснення; 2 – перехід від стадії інтенсивного окиснення до стадії насичення; 3 – точка, яка є завершальною в дослідженні окиснення.

Необхідно відзначити, що визначення положення точки 3 є суб'єктивним і не характеризує завершення процесу окиснення, а показує закінчення експерименту.

Дані табл. 3.5 свідчать, що з ростом ступеня окиснення вугілля знижується температура займання ( $t_3$ ), зростає окиснення ( $\Delta t$ ) і ступінь окиснення ( $d_0$ ).

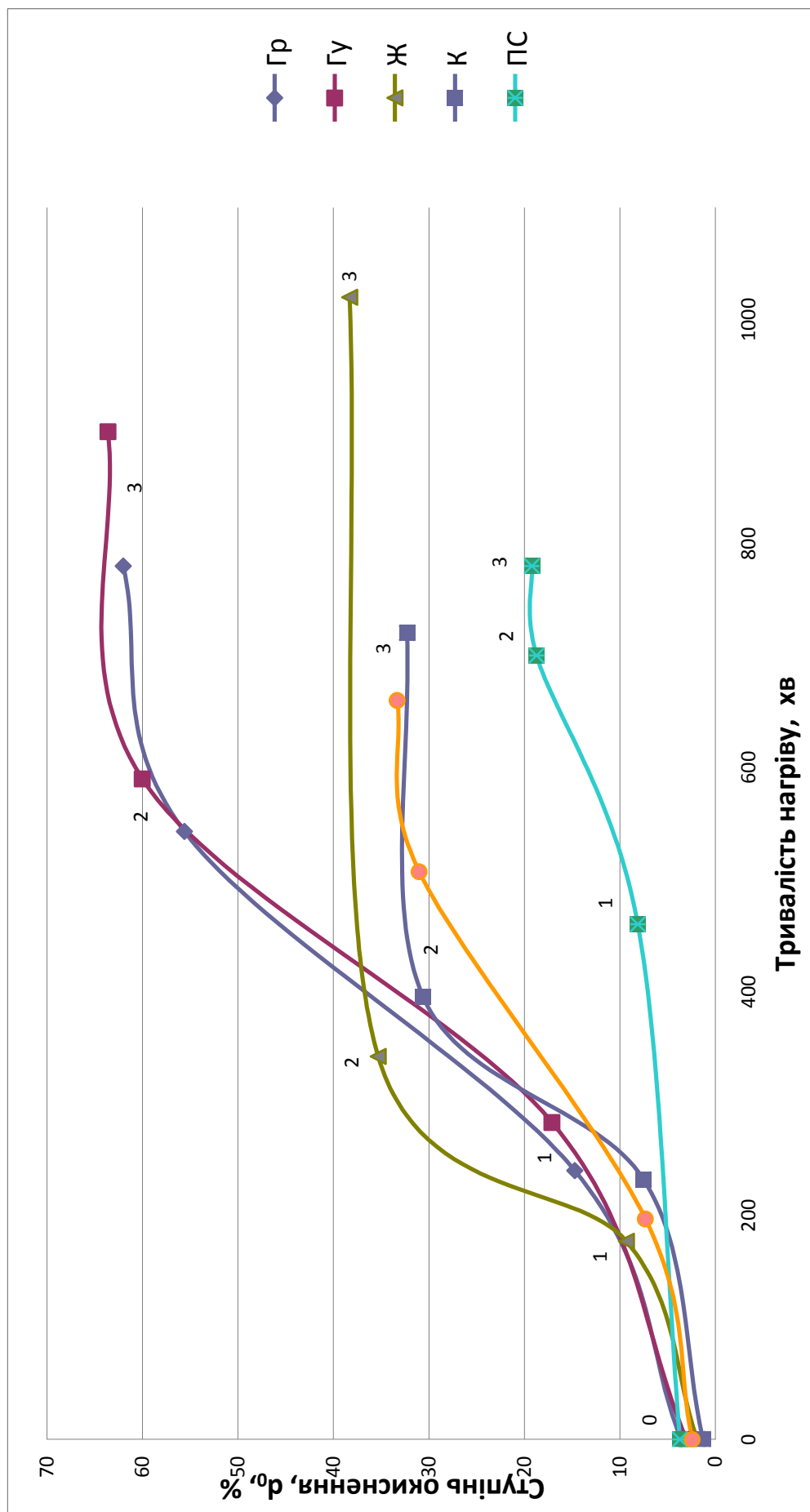


Рис. 3.1 Вплив періоду нагріву на ступінь окиснення дослідженого вугілля:

1 – Г (РФ), 2 – Г (Україна), 3 – Ж (Україна), 4 – К (Україна), 5 – ПС (Україна), 6 – КСН (РФ)

Таблиця 3.5 – Показники окиснення і ступеня окиснення дослідженого вугілля

Постачальник	Мар- ка	Трива- лість нагріву, хв	Вид проби, стадія окиснен- ня	Окиснення	Ступінь окиснення
				$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$d_o, \%$
ТОВ «Промвугілля- сервіс», РФ	Г	0	Вих.	1	3,6
		240	1	5	14,7
		543	2	15	55,6
		780	3	13	62,0
ЦЗФ «Селідівська», Україна	Г	0	Вих.	1	3,0
		283	1	6	17,1
		590	2	15	60,0
		900	3	14	63,6
ЦЗФ «Калінінська», Україна	Ж	0	Вих.	1	1,9
		177	1	5	9,3
		342	2	18	35,3
		1020	3	18	38,3
ш/у «Покровське», Україна	К	0	Вих.	1	1,3
		232	1	5	7,5
		395	2	22	30,6
		720	3	22	32,3
ЦЗФ «Вузлівська», Україна	ПС	0	Вих.	3	3,7
		460	1	6	8,1
		700	2	15	18,7
		780	3	15	19,2
Розріз «Червоний Брод», РФ	КСН	0	Вих.	1	2,4
		197	1	3	7,3
		507	2	13	31,0
		660	3	13	33,3

У точці 1 показники  $\Delta t$  і  $d_o$  склали відповідно для вугілля марки «Г» 5–6 °С і 14,7–17,1 %, для вугілля марки «Ж» – 5 °С і 9,3 %, для вугілля марки «К» – 5 °С і 7,5 %, для вугілля марки «ПС» – 6 °С і 8,1 %, «КСН» – 3 °С і 7,3 %.

Виходячи з наведених даних, значення окиснення  $\Delta t \approx 6^\circ\text{C}$  можна прийняти в якості єдиної для всього вугілля умовної характеристики переходу від початкової стадії до стадії інтенсивного окиснення.

Слід зазначити, що при однаковому значенні показника окиснення ( $\Delta t$ ) величина ступеня окиснення ( $d_0$ ) для вугілля різних марок помітно відрізняється. За отриманими даними (табл. 3.5) побудовані графічні залежності (рис. 3.2) між показником окиснення і ступеня окиснення для досліджуваного вугілля.

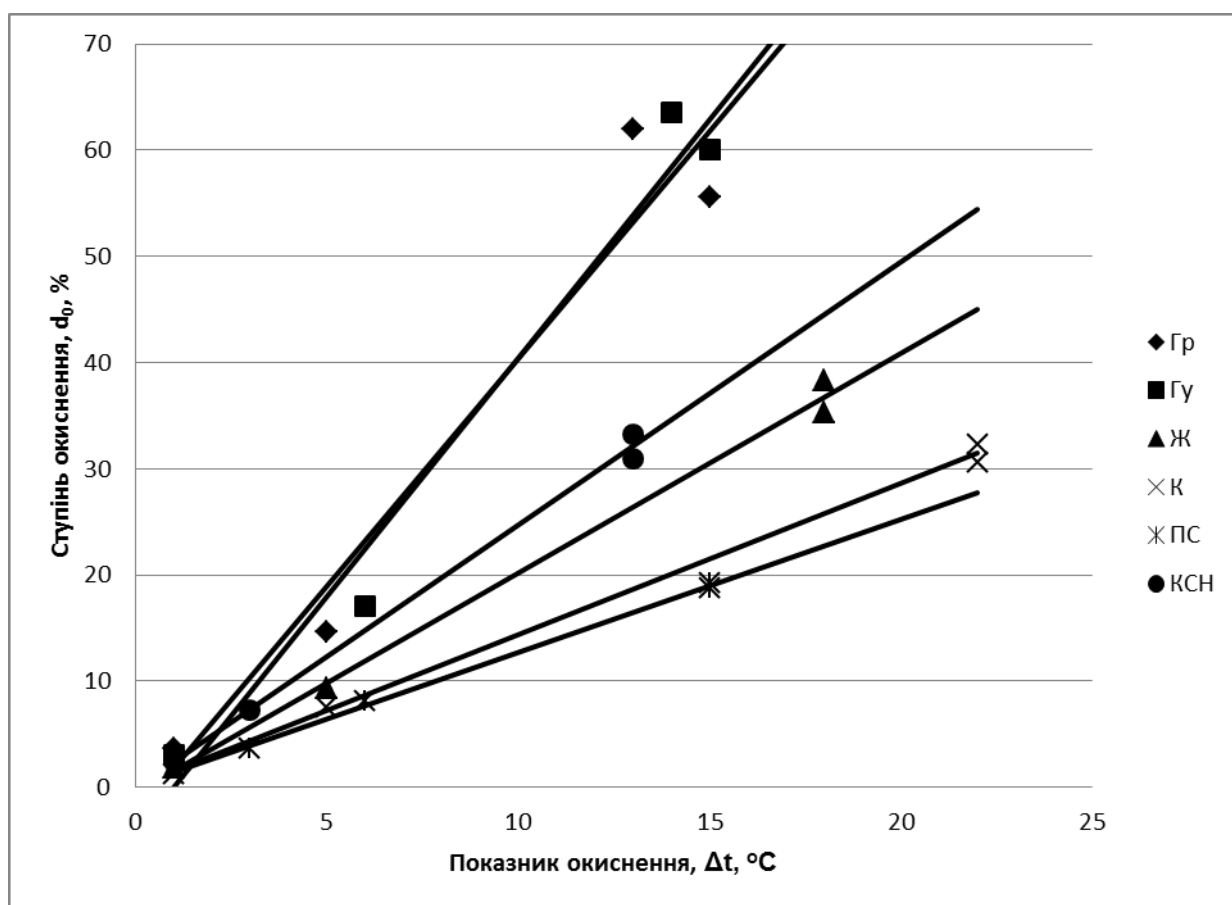


Рис. 3.2 Взаємозв'язок показників окиснення вугілля

Отримані залежності (рис. 3.2) носять лінійний характер, коефіцієнти кореляції становлять 0,98–0,99, отже, в рамках кожного індивідуального вугілля дані показники мають досить тісний взаємозв'язок.

Значення ступеня окиснення ( $d_0$ ) вугілля різних марок в точках переходу від початкової стадії окиснення до стадії інтенсивного окиснення (точка 1) і від стадії інтенсивного окиснення до стадії насичення (точка 2) залежить від ступеня метаморфізму, вираженої показниками виходу летких речовин (рис. 3.3) або відбиття вітриніту (рис. 3.4).

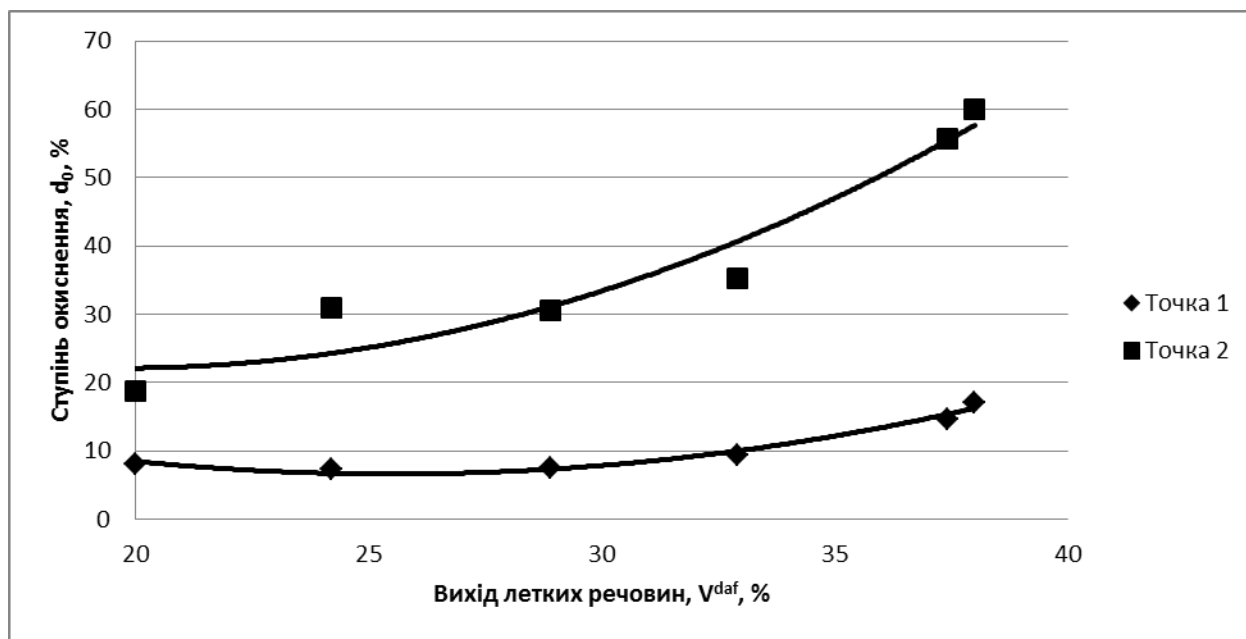


Рис. 3.3 Графік залежності ступеня окиснення вугілля від виходу летких речовин

Графічні залежності, представлені на рис. 3.3, описують рівняння 3.3 і 3.4, коефіцієнти кореляції яких дорівнюють 0,994 і 0,961 відповідно:

– в точці переходу від початкової стадії до стадії інтенсивного окиснення (точка 1)

$$d_0 = 0,053(V^{daf})^2 - 2,683 V^{daf} + 40,952, \quad (3.3)$$

– в точці переходу від стадії інтенсивного окиснення до стадії насичення (точка 2)

$$d_0 = 0,078(V^{daf})^2 - 2,462 V^{daf} + 38,88. \quad (3.4)$$

Графічні залежності, наведені на рис. 3.4, описують рівняння (3.5) і (3.6). Коефіцієнти кореляції становлять 0,989 і 0,988 відповідно:

– в точці переходу від початкової стадії до стадії інтенсивного окиснення (точка 1)

$$d_0 = 32,196R_0^2 - 81,681R_0 + 57,885, \quad (3.5)$$

– в точці переходу від стадії інтенсивного окиснення до стадії насичення (точка 2)

$$d_0 = 73,219R_0^2 - 213,97R_0 + 175,26. \quad (3.6)$$

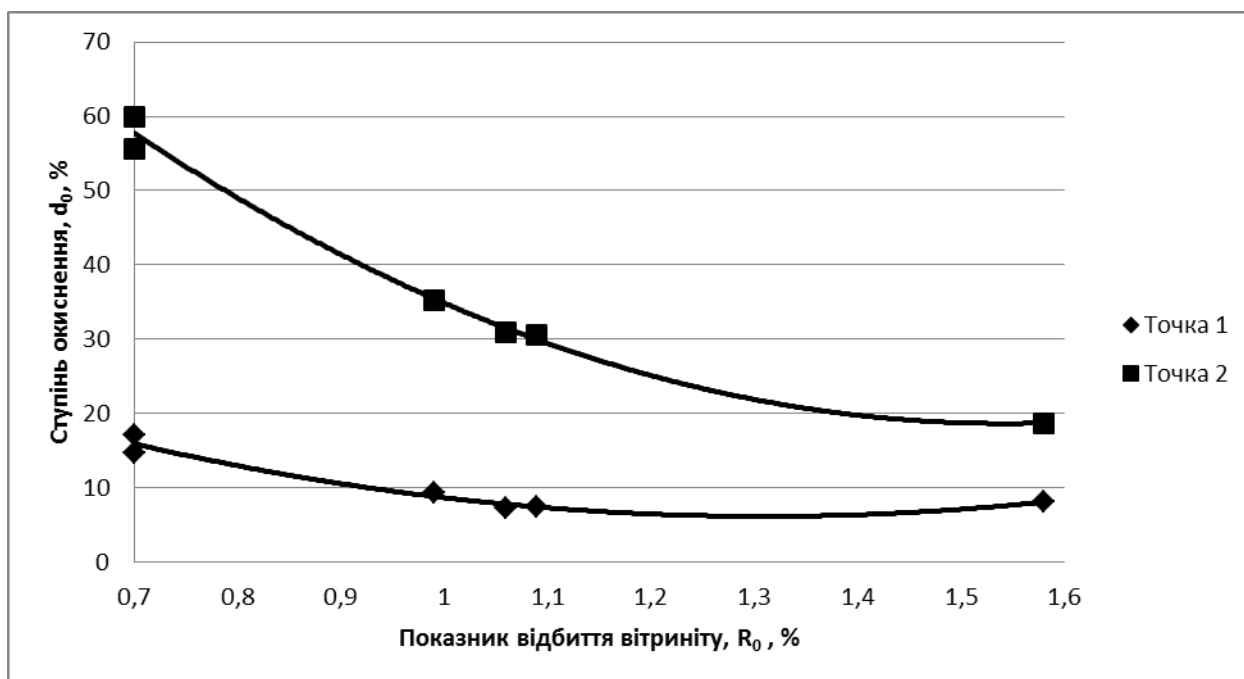


Рис. 3.4 Графік залежності ступеня окиснення вугілля від середнього показника відбиття вітриніту



Наведені графічні і математичні залежності мають максимум, розташований в області:

– в точці переходу від початкової стадії до стадії інтенсивного окиснення  $V^{daf}=25,3\%$  и  $R_0=1,27\%$ ;

– в точці переходу від стадії інтенсивного окиснення до стадії насичення  $V^{daf}=15,8\%$  и  $R_0=1,46\%$ .

Що стосується отриманих максимумів в точці переходу від початкової стадії до стадії інтенсивного окиснення, то ці дані узгоджуються з результатами проведених раніше досліджень [26], на підставі яких був зроблений висновок про те, що властивості, так чи інакше визначають схильність твердого палива до окиснення, змінюються по кривій, що має екстремум в області вугілля середньої стадії метаморфізму. Автори [207] при дослідженні 40 проб донецького вугілля різного ступеня вуглефікації також спостерігали в області вугілля марок Ж і К мінімальну інтенсивність поглинання кисню.

За даними сорбційних методів [135, 208–210] обсяг пор і питома поверхня в ряду метаморфізму вугілля змінюються по кривій з мінімумом при вмісті 85–88 % вуглецю, а за даними розсіювання рентгенівських променів крива в цій області має екстремум [211].

У таблиці 3.6 показано вміст у вітренах донецького маловідновленого (тип «а») і відновленого (тип «в») вугілля кисню в різних формах [135].

Аналізуючи дані таблиці 3.6, можна констатувати, що з підвищенням ступеня метаморфізму зменшується кількість реакційноздатних кисеньвмісних груп, що приводить до зазначеного раніше зниження схильності до окиснення вугілля марок Ж і К.

З подальшим підвищенням стадії метаморфізму після видалення основної кількості реакційноздатного кисню, мабуть, змінюється механізм окиснення, і визначальну роль вже грають збільшення кількості та розмірів фрагментів з розвиненою системою полісполучення.

Таблиця 3.6 – Вміст у вітренах донецького вугілля різних форм кисню

Марка	Тип за відновленістю	Вміст, % (daf)					
		O <sub>заг</sub>	O <sub>COOH</sub>	O <sub>ОН</sub>	O <sub>CO</sub>	O <sub>реак</sub>	O <sub>нереак</sub>
Д	а	14,56	0,31	4,66	1,30	6,27	8,29
	в	13,95	0,13	3,44	1,05	4,62	9,33
Г	а	9,17	0	2,53	0,60	3,13	6,04
	в	8,77	0	0,84	0,26	1,10	7,67
Ж	а	6,04	0	0,31	0,45	0,79	5,25
	в	5,45	0	0	0,22	0,22	5,23
К	а	3,70	0	0	0,32	0,32	3,38
	в	3,40	0	0	0,18	0,18	3,22
ПС	а	2,73	0	0	0,23	0,23	2,50
	в	2,44	0	0	0,17	0,17	2,27
П	а	1,86	0	0	0,12	0,12	1,74
	в	1,72	0	0	0,10	0,10	1,62

При цьому збільшується число парамагнітних центрів [212] і відповідно схильність вугілля до окиснення.

Отримані залежності дозволяють за даними значень показників, що характеризують ступінь метаморфізму (вихід летких речовин або показник відбиття вітриніту), розрахувати критичне значення ступеня окиснення ( $d_0$ ) конкретного вугілля, після досягнення якого швидкість його окиснення різко збільшується (перехід на стадію інтенсивного окиснення) з відповідним погіршенням технологічних властивостей.

За рівнянням (3.3) і (3.5) розраховані значення ступеня окиснення вугілля коксівних марок згідно ДСТУ 3472–96 [213] в точці переходу від початкової

стадії окиснення до стадії інтенсивного окиснення. Отримані значення представлені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Критичні значення ступеня окиснення вугілля коксівних марок

Марка згідно ДСТУ 3472–96	Ступінь окиснення вугілля, $d_0$ , %		
	Рівняння (3.3)	Рівняння (3.5)	Поєднаний інтервал
Г	10,1–29,7	25,1–8,4	8,4–29,7
Ж	7,4–13,1	11,7–6,2	6,2–13,1
К	9,8–7,4	6,2–9,6	6,2–9,8
ПС	13,8–7,6	6,1–18,9	6,1–18,9

Наведені в табл. 3.7 результати розрахунку свідчать, що критичними значеннями ступеня окиснення, після досягнення яких вугілля обов'язково буде знаходитися на стадії інтенсивного окиснення є: марка «Г» 29,7 %, марка «Ж» 13,1 %, марка «К» 9,8 %, марка «ПС» 18,9 %.

У табл. 3.8–3.11 наведені дані про технологічні та пластично-в'язкі властивості окисненого вугілля, його петрографічна характеристика, а також елементний склад і структурні характеристики. Аналізуючи дані табл. 3.8, можна констатувати, що окиснення вугілля призвело до зниження вищої теплоти згоряння і спікливої здатності за Рогу.

Петрографічні характеристики, наведені в табл. 3.9, свідчать про те, що окиснення вугілля практично не позначилося на величині показників відбиття вітриніту і петрографічному складі.

Наведена в табл. 3.10 характеристика пластично-в'язких властивостей окиснених проб вугільних концентратів показує, що окиснення призводить до його різкого погіршення: знижуються товщина пластичного шару і індекс вільного спучування. Показники пластично-в'язких властивостей за Одібер-

Таблиця 3.8 – Технологічні властивості досліджених вугільних концентратів різного ступеня окиснення

Постачальник	Марка	Стадія окиснення	Технічний аналіз, %				Теплота згоряння, МДж/кг	Індекс Рогу, од.
			$W^a$	$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$		
ТОВ «Промвугіллясервіс», РФ	Г	1	2,0	9,8	0,52	37,7	34,38	35
		2	2,1	9,7	0,50	37,1	33,48	17
		3	2,1	9,8	0,48	36,9	33,22	16
ЦЗФ «Селидівська», Україна	Г	1	1,7	6,0	1,27	38,9	34,66	22
		2	1,8	6,1	1,25	38,6	33,70	18
		3	1,8	6,3	1,26	38,3	33,41	15
ЦЗФ «Калинінська», Україна	Ж	1	1,4	7,6	1,08	31,6	35,13	57
		2	1,5	7,7	1,09	30,7	34,21	18
		3	1,6	7,8	1,11	30,3	34,13	17
ш/у «Покровське», Україна	К	1	1,4	6,5	0,76	29,2	34,77	18
		2	1,5	6,3	0,75	29,1	34,36	15
		3	1,5	6,2	0,73	28,9	34,29	15
ЦЗФ «Вузлівська», Україна	ПС	1	0,9	8,5	2,07	20,5	35,79	18
		2	1,0	8,3	2,04	20,8	35,39	16
		3	1,0	8,2	2,15	20,7	35,15	15
Розріз «Червоний Брод», Україна	КСН	1	1,3	7,1	0,30	24,4	35,27	16
		2	1,3	6,7	0,24	24,4	34,91	0
		3	1,4	6,8	0,26	24,5	34,74	0

Таблиця 3.9 – Петрографічна характеристика досліджених вугільних концентратів різного ступеня окиснення

Постачальник	Марка	Стадія окиснення	Показник окиснення за ГОСТ 8930–94, %	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %						Середній показник відбиття вітриніту, %
				$OK_n$	$V_t$	$S_v$	$I$	$L$	$\Sigma OK$	
ТОВ «Промвугіллясервіс», РФ	Г	1	6	76	1	21	2	22	0,73	
		2	8	73	1	23	3	24	0,74	
		3	6	73	1	23	3	24	0,75	
ЦЗФ «Селідівська», Україна	Г	1	4	55	0	36	9	36	0,70	
		2	6	61	0	30	9	30	0,73	
		3	11	58	0	31	11	31	0,75	
ЦЗФ «Калінінська», Україна	Ж	1	11	88	1	10	1	11	0,96	
		2	6	89	0	9	2	9	0,96	
		3	5	89	0	9	2	9	0,97	
ш/у «Покровське», Україна	К	1	9	88	1	10	1	11	1,08	
		2	11	83	0	14	3	14	1,10	
		3	8	90	1	8	1	9	1,04	
ЦЗФ «Вузлівська», Україна	ПС	1	4	89	1	10	0	11	1,52	
		2	2	91	0	9	0	9	1,48	
		3	13	93	1	6	0	7	1,54	
Розріз «Червоний Брод», РФ	КСН	1	36	34	1	65	0	66	1,05	
		2	40	28	0	71	1	71	1,05	
		3	46	33	0	66	1	66	1,05	

Таблиця 3.10 – Характеристика пластично-в'язких властивостей досліджених вугільних концентратів

різного ступеня окиснення

Постачальник	Марка	Стадія окиснення	Товщина пластичного шару, мм	Індекс вільного спучування	Дилатація за Одібер-Арну				
					$t_I, ^\circ\text{C}$	$t_{II}, ^\circ\text{C}$	$t_{III}, ^\circ\text{C}$	$a, \%$	$b, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ТОВ «Промвугіллясервіс», РФ	Г	1	10	3 <sup>1/2</sup>	376	438	442	31	-30
		2	<6	1 <sup>1/2</sup>	390	500	-	18	ст. при 500 °С
		3	0	1 <sup>1/2</sup>	385	500	-	17	ст. при 500 °С
ЦЗФ «Селідівська», Україна	Г	1	6	2 <sup>1/2</sup>	374	466	-	31	т.сж.
		2	<6	2	379	500	-	27	ст. при 500 °С
		3	<6	1 <sup>1/2</sup>	381	500	-	28	ст. при 500 °С
ЦЗФ «Калінінська», Україна	Ж	1	11	6	380	434	460	34	11
		2	<6	2	390	500	-	17	ст. при 500 °С
		3	0	1 <sup>1/2</sup>	400	500	-	15	ст. при 500 °С

Продовження табл. 3.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ш/у «Покровське», Україна	К	1	6	2 <sup>1/2</sup>	412	500	–	20	ст. при 500 °С
		2	<6	1	414	500	–	11	ст. при 500 °С
		3	<6	1	416	500	–	9	ст. при 500 °С
ЦЗФ «Вузлівська», Україна	ПС	1	<6	3	432	500	–	19	ст. при 500 °С
		2	<6	1 <sup>1/2</sup>	450	500	–	5	ст. при 500 °С
		3	0	1	447	500	–	4	ст. при 500 °С
Розріз «Червоний Брод», РФ	КСН	1	0	1 <sup>1/2</sup>	420	500	–	8	ст. при 500 °С
		2	0	0	435	500	–	4	ст. при 500 °С
		3	0	0	443	500	–	3	ст. при 500 °С

Таблиця 3.11 – Елементний склад і структурні характеристики органічної маси досліджених вугільних концентратів

Постачальник	Марка	Стадія окиснення	Елементний склад, %					Ступінь ароматичності структури	Ступінь молекулярної асоційованості речовини вугілля
			$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$S_t^d$	$O_d^{daf}$		
ТОВ «Промвугіллясервіс»	Г	1	83,01	6,03	2,56	0,52	7,88	0,644	0,732
		2	81,73	5,78	2,56	0,50	9,43	0,647	0,730
		3	80,86	5,70	2,58	0,48	10,38	0,645	0,726
ЦЗФ «Селідівська»	Г	1	83,18	5,81	1,59	1,27	8,15	0,656	0,741
		2	82,96	5,70	1,45	1,25	8,64	0,660	0,742
		3	80,91	5,57	1,54	1,30	10,68	0,651	0,731
ЦЗФ «Калінінська»	Ж	1	84,74	5,71	2,07	1,08	6,40	0,674	0,755
		2	84,52	5,51	2,08	1,09	6,80	0,683	0,760
		3	83,94	5,49	2,13	1,11	7,33	0,680	0,756
ш/у «Покровське»	К	1	85,0	5,46	1,80	0,76	6,98	0,687	0,765
		2	84,78	5,12	1,73	0,75	7,62	0,702	0,774
		3	84,80	5,31	1,74	0,73	7,42	0,693	0,768
ЦЗФ «Вузлівська»	ПС	1	88,07	4,87	1,62	2,07	3,36	0,740	0,804
		2	87,95	5,16	1,72	2,04	3,13	0,726	0,794
		3	87,59	5,12	1,73	2,15	4,31	0,723	0,789
Розріз «Червоний Брод»	КСН	1	87,43	5,06	2,40	0,30	4,81	0,724	0,794
		2	87,57	4,99	2,19	0,24	5,01	0,727	0,797
		3	87,10	5,00	2,01	0,26	5,63	0,723	0,794



Арну вказують на зростання температур переходу вугілля в пластично-в'язкий стан і максимального стиснення, величини максимального стиснення, а також відсутність максимального розширення в більшості проб вугілля, отриманих на стадіях інтенсивного окиснення і насичення.

Таким чином, на початковій стадії окиснення відбувається суттєве погіршення пластично-в'язких властивостей, а на стадіях інтенсивного окиснення і насичення практично повна їх втрата.

Дані елементного складу і значення структурних параметрів органічної маси окисненого вугілля показують, що в процесі окиснення відбувається зниження вмісту вуглецю і водню і збільшення вмісту кисню. Більш помітне зниження вмісту вуглецю і водню в газовому вугіллі пояснюється великим вмістом в ньому реакційноздатних карбоксильних, карбонільних і гідроксильних груп, в порівнянні з вугіллям інших марок (див. табл. 3.6).

Значення ступеня ароматичності і молекулярної асоційованості вугілля змінюються незначно, виходячи з чого, можна зробити висновок про незначний вплив окиснення на структурно впорядковану частину ОМВ, що підтверджується результатами роботи [24], в якій зазначено, що зерна вугілля розміром більше 0,2 мм не окиснюються «наскрізь». При окисненні відбувається істотне зниження теплоти згоряння вугілля всіх марок, як на початковій стадії окиснення, так і на стадії інтенсивного окиснення. Вихід летких речовин досліджуваного вугілля всіх марок на початковій стадії окиснення незначно підвищується, а на стадіях інтенсивного окиснення і насичення знижується, при цьому на початковій стадії окиснення істотно знижується індекс Рогу, товщина пластичного шару і індекс вільного спучування, на стадії інтенсивного окиснення відбувається різке зниження показників спіклівості до повної її втрати.

Для підтвердження стадійності процесу окиснення в іншому температурному інтервалі були виконані наступні дослідження. Вугільний концентрат ш/у «Покровське» [214–219] масою 200 кг вихідної крупності (0–100 мм) піддавався окисненню при його зберіганні в штабелі на відкритому

майданчику ДП «УХІН». Закладка штабеля виконана на початку лютого 2013 р.; через 60 (квітень), 120 (травень) і 180 (липень) доби його зберігання проводилися відбори проб і оцінка зміни технологічних властивостей вугілля. Середні температури повітря в звітні місяці склали, °С: лютий -1, березень -1, квітень +11; травень +20; червень +22; липень +21.

У таблиці 3.12 наведені характеристики вихідної і відібраних через 60, 120 і 180 діб проб вугільного концентрату ш/у «Покровське».

Необхідно відзначити, що проби вугілля ш/у «Покровське», використані при лабораторному і дослідно-промисловому окисненні, трохи відрізняються за показниками якості, внаслідок того, що вони були відібрані в різний час.

Аналізуючи дані табл. 3.12, можна констатувати, що аналогічно лабораторному, дослідно-промислове окиснення вугілля приводить до зниження температури займання досліджуваного вугілля ( $t_3$ ) і відповідного зростання окиснення ( $\Delta t$ ) і ступеня окиснення ( $d_0$ ), а також деякого збільшення зольності і виходу летких речовин. Петрографічна характеристика досліджених проб практично не змінюється.

Результати визначення пластично-в'язких властивостей досліджених проб вугільного концентрату показують, що окиснення призводить до їх погіршення, а саме: знижуються товщина пластичного шару, спіклива здатність за Рогу, індекс вільного спучування. Показники за методом Одібер-Арну вказують на деяке зростання температур переходу вугілля в пластично-в'язкий стан і максимального стиснення, величини максимального стиснення, а також на зниження величини максимального розширення.

В процесі окиснення відбувається зниження вмісту вуглецю і водню з одночасним збільшенням вмісту кисню. Ступінь ароматичності структури і молекулярної асоційованості органічної маси вугілля залишаються практично незмінними.

Графічна залежність показників  $\Delta t$  і  $d_0$  від тривалості зберігання в природних умовах вугільного концентрату ш/у «Покровське» наведена на рис. 3.5 (а і б).

Таблиця 3.12 – Зміна показників якості вугілля ш/у «Покровське» в залежності від тривалості його зберігання

Показники		Тривалість зберігання, діб			
		0	60	120	180
Температура займання, °С	$t_{зв}$	390	390	390	389
	$t_{зо}$	344	344	344	344
	$t_z$	389	388	386	377
Окиснення, °С	$\Delta t$	1,0	2,0	4,0	12,0
Ступінь окиснення, %	$d_o$	2,2	4,4	8,9	27,3
Технічний аналіз, %	$W^a$	1,2	1,3	1,4	1,4
	$A^d$	8,9	8,8	8,8	9,1
	$S_t^d$	0,78	0,79	0,81	0,80
	$V^{daf}$	29,0	29,0	29,1	29,5
Середній показник відбиття вітриніта, %	$R_o$	1,13	1,13	1,11	1,13
Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %	$Vt$	88	88	86	84
	$Sv$	0	0	0	0
	$I$	10	10	12	15
	$L$	2	2	2	1
	$\Sigma OK$	10	10	12	15
Пластометричні показники, мм	$x$	11	17	12	16
	$y$	15	13	12	11
Індекс Рогу, од.	$RI$	64	64	58	37
Індекс вільного спучування	$FSI$	8½	8½	8	6½
Дилатація за Одібер-Арну	$t_I, ^\circ\text{C}$	401	402	403	410
	$t_{II}, ^\circ\text{C}$	435	437	440	453
	$t_{III}, ^\circ\text{C}$	471	471	471	х
	$a, \%$	30	31	34	30
	$b, \%$	62	60	36	т. сж.
Елементний склад, %	$C^{daf}$	87,79	86,62	86,34	86,27
	$H^{daf}$	5,31	5,09	5,08	5,03
	$N^{daf}$	1,81	1,79	1,77	1,73
	$S_t^d$	0,78	0,79	0,81	0,80
	$O_d^{daf}$	4,31	5,71	6,00	6,17
Ступінь ароматичності структури	$f_a$	0,713	0,717	0,715	0,717
Ступінь молекулярної асоційованості речовини	$cA$	0,789	0,788	0,786	0,787

На представленому графіку чітко фіксується точка (1) переходу від початкової до стадії інтенсивного окиснення, причому, значення показників

окиснення і ступеня окиснення в цій точці в лабораторних і природних умовах близькі та є рівними  $\Delta t=4-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_0=7,5-8,9\text{ \%}$  відповідно. Ця обставина свідчить про подібну стадійність механізму окиснення при проходженні процесу в лабораторних умовах ( $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і дослідно-промислових умовах на відкритому майданчику, де температура коливалася від 1 до  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Аналізуючи наведені в табл. 3.12 і на рис. 3.5 дані, можна констатувати, що в дослідно-промислових умовах перехід на стадію інтенсивного окиснення починається приблизно після 120 діб зберігання вугілля.

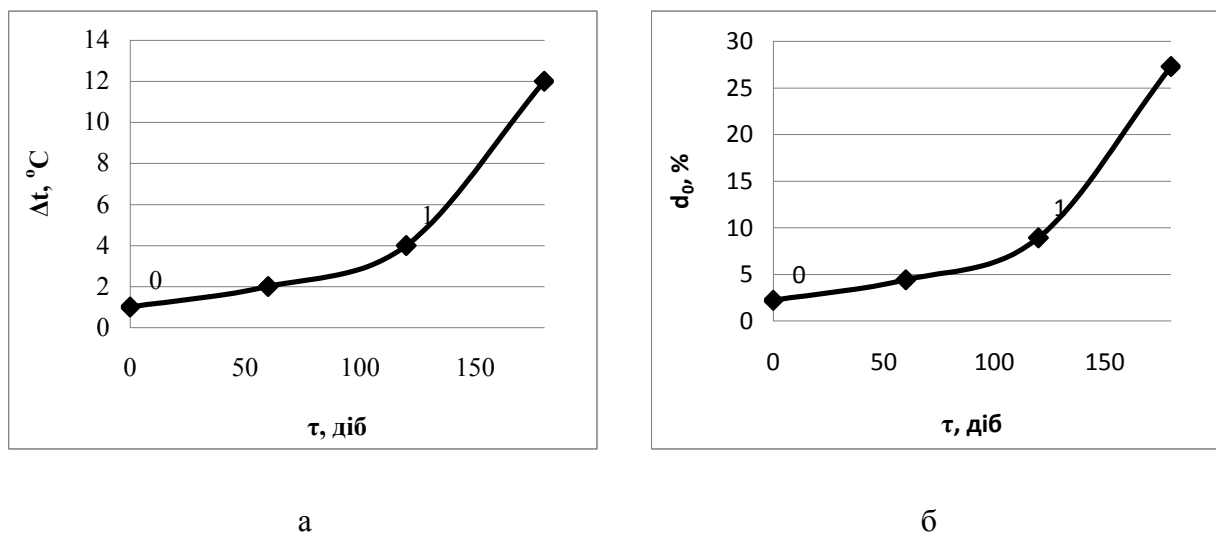


Рис. 3.5 Залежність показника окиснення (а) і ступеня окиснення (б) вугілля ш/у «Покровське» від тривалості його зберігання в природних умовах

Цікавим є зіставити отримане нами фактичне значення  $d_0$  і розраховане за величиною виходу летких речовин з окисненого вугілля.

З урахуванням значення виходу летких речовин вихідного неокисненого вугілля, рівного  $29,0\text{ \%}$ , розрахункове значення (за формулою 3.3)  $d_0$  близько до фактичного ( $7,7$  і  $8,9\text{ \%}$  відповідно).

У табл. 3.13 зіставлені дані зміни температур займання, показників окиснення, ступеня окиснення і показників якості вугілля ш/у «Покровське» при його окисненні в лабораторних і дослідно-промислових умовах від початку до досягнення точки переходу від початкової до стадії інтенсивного окиснення.

Таблиця 3.13 – Показники якості вугілля ш/у «Покровське» та їх зміна в залежності від умов і стадії окиснення

Показник		Лабораторне окиснення			Природне окиснення		
		0	1	$\Delta$	0	1	$\Delta$
1		2	3	4	5	6	7
Тривалість лабораторного окиснення, хв		0	232	232	0	172800	172800
Температура займання, °C	$t_{38}$	388	376	-12	390	390	0
	$t_{30}$	307	307	0	344	344	0
	$t_3$	387	371	-16	389	386	-4
Окиснення, °C	$\Delta t$	1	5,0	+4	1,0	4,0	+3
Ступінь окиснення, %	$d_o$	1,3	7,5	+6,2	2,2	8,9	+6,7
Технічний аналіз, %	$W^a$	1,1	1,4	+0,3	1,2	1,4	+0,2
	$A^d$	6,4	6,5	+0,1	8,9	8,8	-0,1
	$S_t^d$	0,77	0,76	-0,01	0,78	0,81	+0,02
	$V^{daf}$	28,9	29,2	+0,3	29,0	29,1	+0,1
Середній показник відбиття вітриніта, %	$R_o$	1,09	1,08	-0,01	1,13	1,11	-0,02
Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %	$Vt$	86	88	+2	88	86	-2
	$Sv$	0	1	+1	0	0	0
	$I$	12	10	-2	10	12	+2
	$L$	2	1	-1	2	2	0
	$\Sigma OK$	12	11	-1	10	12	+2
Пластометричні показники, мм	$x$	14	24	+10	11	12	+1
	$y$	13	6	-7	15	12	-3
Індекс Рогу, од.	$RI$	58	18	-40	64	58	-6
Індекс вільного спучування	$FSI$	8	1 ½	-5 ½	8 ½	8	-½

Продовження табл. 3.13

1		2	3	4	5	6	7
Ділатація за Одібер-Арну	$t_I, ^\circ\text{C}$	396	412	+16	401	403	+2
	$t_{II}, ^\circ\text{C}$	436	500	+64	435	440	+5
	$t_{III}, ^\circ\text{C}$	472	-	-	471	471	0
	$a, \%$	32	20	-12	30	34	+4
	$b, \%$	60	-	-	62	36	-26
Елементний склад, %	$C^{daf}$	86,68	85,0	-1,68	87,79	86,34	-1,45
	$H^{daf}$	5,58	5,46	-0,12	5,31	5,08	-0,23
	$N^{daf}$	1,56	1,80	+0,24	1,81	1,77	-0,04
	$S_t^d$	0,77	0,76	-0,01	0,78	0,81	+0,03
	$O_d^{daf}$	5,4	6,98	+1,58	4,31	6,00	+1,69
Ступінь ароматичності структури	$f_a$	0,692	0,687	-0,005	0,713	0,715	+0,002
Ступінь молекулярної асоційованості речовини	$cA$	0,773	0,765	-0,008	0,789	0,786	-0,003

Аналізуючи дані, наведені в табл. 3.13, можна констатувати, що відмінність умов проведення лабораторного та дослідно-промислового окиснення (температура окиснення, крупність вугілля) має суттєвий вплив на характер зміни деяких властивостей вугілля.

Різниця показників технічного і петрографічного аналізів, елементного складу і структурних характеристик знаходяться в межах допустимої похибки при визначенні даних величин.

У той же час показники, що характеризують пластично-в'язкі властивості вугілля при лабораторному окисненні, різко погіршили свої значення: товщина пластичного шару знизилася на 7 мм; спіклива здатність згідно Рогу на 40 од.; індекс вільного спучування на 5,5 од.; повністю втрачена ділатація за Одібер-Арну.

Різде погіршення пластично-в'язких властивостей при лабораторному окисненні, яке проводилось за 140 °С, відбулося за рахунок істотних змін

властивостей поверхневого шару вугільних зерен, так як частка такої зміни вугільної речовини за рахунок більш тонкого подрібнення лабораторної проби виявилася дуже істотною.

Підтвердженням цьому служать дані гранулометричного складу, а також результати розрахунку питомої поверхні зерен вугільних проб ш/у «Покровське» у разі дослідно-промислового і лабораторного окиснення (табл. 3.14 і 3.15).

Таблиця 3.14 – Гранулометричний склад вугільних проб ш/у «Покровське»

Вид окиснення	Гранулометричний склад (мм), %							Середній діаметр частинки, $d_{сер}$ , мм
	>25	13–25	6–13	3–6	1–3	0,5–1	<0,5	
Дослідно-промислове	8,1	10,8	18,0	14,5	17,1	6,3	25,2	7,9
Лабораторне	–	–	–	–	30,0	40,0	30,0	1,0

Розрахунок площі поверхні, обсягу і маси частинки середнього діаметра проводили за відомими формулами, приймаючи дійсну густину проб вугілля ш/у «Покровське», на рівні 1,5 г/см<sup>3</sup>.

Таблиця 3.15 – Кількість і загальна поверхня частинок в 1 г вугілля

Вид окиснення	Площа частинки середнього діаметра, $S_{сер}$ , мм <sup>2</sup>	Об'єм частинки середнього діаметра, $V_{сер}$ , мм <sup>3</sup>	Маса частинки середнього діаметра, $m_{сер}$ , мг	Кількість частинок середнього діаметра в 1 г вугілля, $n$ , шт	Загальна поверхня частинок в 1 г вугілля, $S_{sum}$ , мм <sup>2</sup> /г
Дослідно-промислове	196,1	258,2	387,3	2,6	509,9
Лабораторне	3,1	0,5	0,8	1250,0	3875,0

Аналізуючи наведені дані, можна констатувати, що величини питомої поверхні вугільних концентратів в разі лабораторного та дослідно-промислового окиснення співвідносяться як 7,6:1.

### **3.2 Визначення кінетичних параметрів процесу окиснення вугілля**

При розрахунку кінетичних параметрів окиснення враховували той факт, що хімічна кінетика [220–224] вивчає швидкості хімічних реакцій і параметри, від яких вони залежать. При кінетичних дослідженнях прямим або непрямим способом визначають зміну концентрації речовин в часі.

Більшість дослідників [15–25], які проводили дослідження процесу окиснення вугілля промислового гранулометричного складу, стверджують, що початкова стадія окиснення промислових класів крупності вугілля зводиться до процесів адсорбції ними кисню. Зі збільшенням тривалості взаємодії кисню з органічною масою вугілля інтенсифікуються хімічні реакції між киснем і ОМВ, що призводять до утворення вугільно-кисневих комплексів. У зв'язку з цим, розглядають першу стадію окиснення як фізичний процес сорбції кисню на поверхні вугілля.

Отримані результати (зміна елементного складу, значне зниження рівня теплоти згоряння і погіршення пластично-в'язких властивостей вугілля) на початковій стадії окиснення свідчать про хімічну взаємодію кисню з вугіллям, що підтверджується результатами досліджень, викладених в роботі [28], автори якої зробили висновок про паралельне проходження процесів адсорбції і хімічної взаємодії на даному етапі окиснення вугілля.

Для визначення лімітуючої стадії процесу окиснення вугілля були виконані розрахунки, описані в навчальних посібниках [223, 225]. Ступінь перетворення твердого реагенту за час  $\tau$  визначали по зміні ступеня окиснення вугілля і за відомими формулами розраховували час повного перетворення для початкової стадії окиснення [225]:



$$\tau_n = \frac{\tau}{\alpha(\tau)}, \quad (3.7)$$

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - 3 \cdot [1 - \alpha(\tau)]^{2/3} + 2 \cdot [1 - \alpha(\tau)]}, \quad (3.8)$$

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - [1 - \alpha(\tau)]^{1/3}}, \quad (3.9)$$

де  $\tau_n$  – час повного протікання процесу окиснення, хв;

$\tau$  – час протікання процесу окиснення, хв;

$\alpha$  – кількість речовини, яка прореагувала.

З огляду на метод визначення окиснення, цей показник характеризується показником ступеня окиснення ( $d_0$ ), вираженим у відносних одиницях.

Рівняння (3.7), (3.8) і (3.9) описують гетерогенний процес окиснення в режимах відповідно зовнішньої дифузії, внутрішньої дифузії і в кінетичному режимі.

У таблиці 3.16 представлені отримані експериментальні дані, а на рис. 3.6 наведено графік, який відповідає їх опису за рівнянням (3.7).

Побудований за середнім для кожного значень графік на рис. 3.6 апроксимується відрізком прямої, тобто відповідає теоретичному опису ступеня перетворення речовини при зовнішньодифузійному режимі.

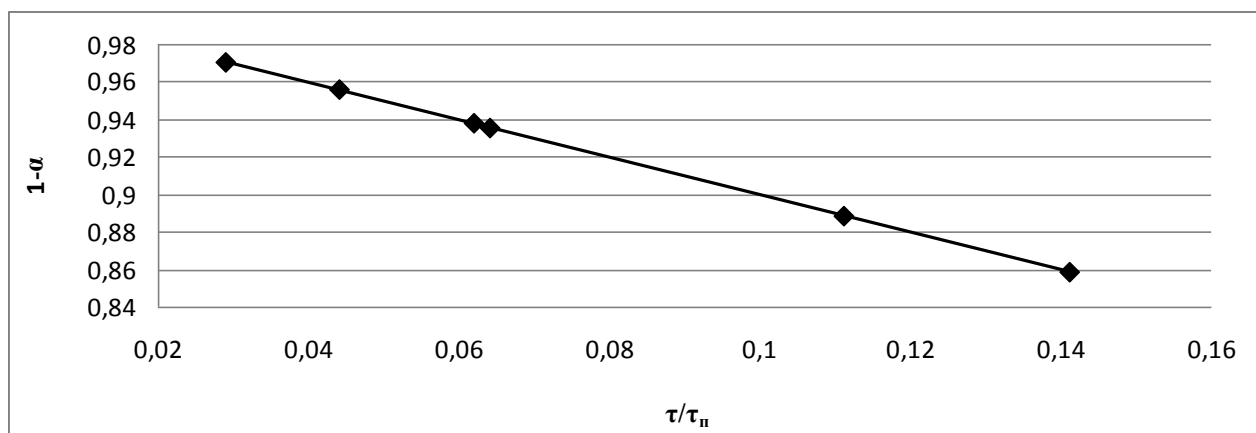
Додатковим підтвердженням саме такого режиму окиснення є результати дослідів з варіюванням температури окиснення і крупності газового вугілля.

Варіювали температури окиснення вугілля від 60 до 180 °С при незмінних значеннях його крупності (0–3 мм) і тривалості процесу (4 години).

Варіювали температури окиснення вугілля від 60 до 180 °С при незмінних значеннях його крупності (0–3 мм) і тривалості процесу (4 години).

Таблиця 3.16 – Експериментальні значення і розрахункові значення

Постачальник	$\alpha$ , од.	$\tau_n$ , хв, при розрахунку за рівняннями		
		(3.7)	(3.8)	(3.9)
1	2	3	4	5
ТОВ «Промвугіллясервіс», РФ	0,111	2162,16	54545,45	6233,76
ЦЗФ «Селідівська», Україна	0,141	2007,09	39305,56	5728,74
ЦЗФ «Калінінська», Україна	0,064	2765,63	126428,57	8119,27
ш/у «Покровське», Україна	0,062	3741,94	165714,29	10995,26
ЦЗФ «Вузлівська», Україна	0,044	10454,55	657142,86	30872,48
Розріз «Червоний Брод», РФ	0,029	6793,10	656666,67	20102,04

Рис. 3.6 Залежність  $1-\alpha=f(\tau/\tau_n)$ 

Результати зміни ступеня окиснення досліджуваного вугілля в залежності від температури представлені на рис. 3.7.

З графіка видно, що на відміну від кінетичного режиму окиснення, при якому швидкість хімічної реакції експоненціально зростає з підвищенням температури (в 2–4 рази на кожні 10 градусів) [225], в нашому випадку

спостерігається більш слабка залежність, характерна для дифузійного режиму.

Проведено дослідження з визначення зміни окиснення в залежності від крупності вугілля (<0,2; 0,2–0,5; 0,5–1,6; 1,6–3,0 мм) при постійній температурі (140 °С) і тривалості (4 год) окиснення. За отриманими результатами встановлено залежність зміни кількості окисненого вугілля ( $d_0$ ) від середнього діаметра ( $d_{сер}$ ) досліджуваного матеріалу (рис. 3.8).

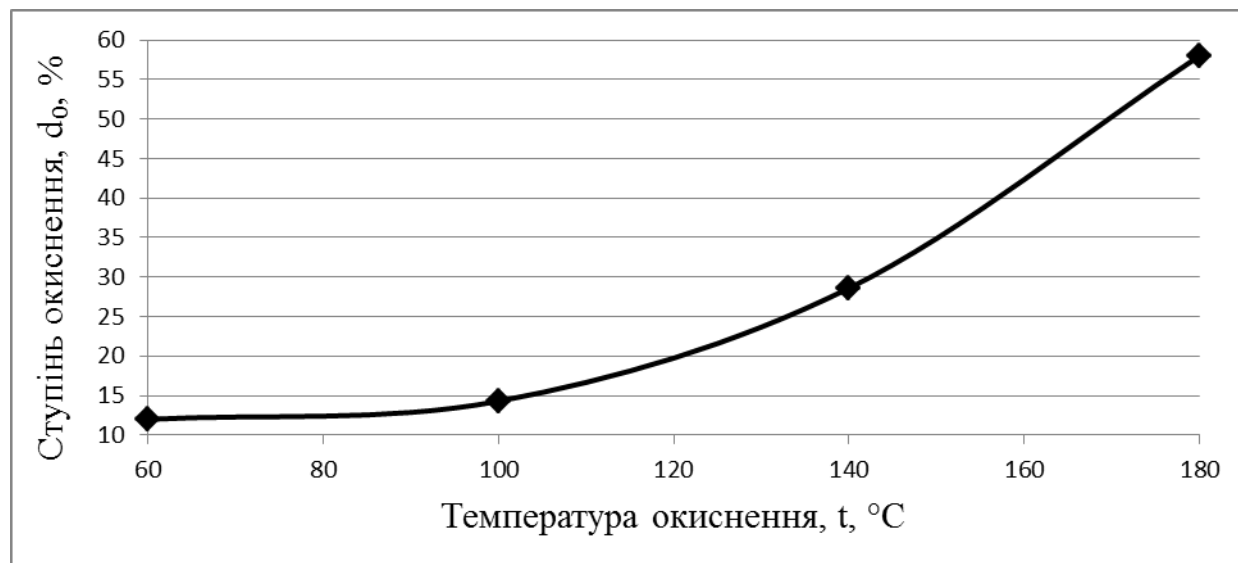


Рис. 3.7 Залежність ступеня окиснення від температури окиснення

Виходячи з наведеного графіка (рис. 3.8), випливає, що ступінь окиснення істотно підвищується зі зменшенням розміру частинок вугілля і відповідним збільшенням площі реагування поверхні.

Таким чином, можна стверджувати, що швидкість процесу окиснення вугілля на початковій стадії лімітується процесом дифузії.

Виходячи з викладеного, розрахунок константи швидкості процесу окиснення для відрізка 0–1 (рис. 3.1) проводився як для реакції першого порядку:

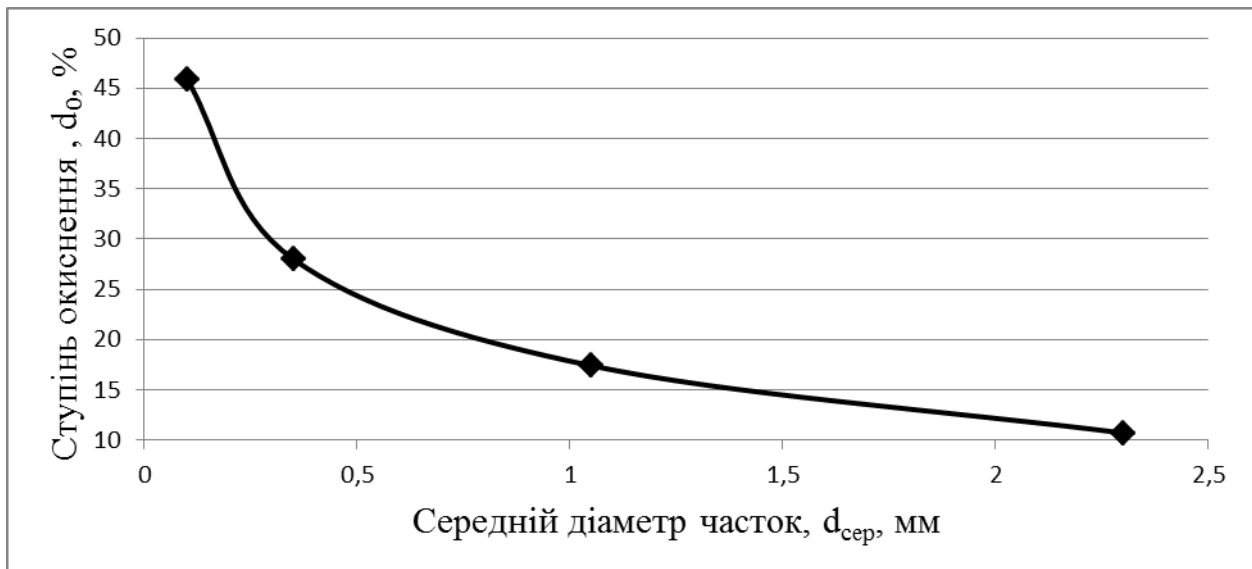


Рис. 3.8 Емпірична залежність ступеня окиснення від середнього діаметра частинок

$$k_{0-1} = \frac{2,3}{\tau} \lg \left( \frac{c_0}{c_1} \right), \quad (3.10)$$

де  $\tau$  – час реакції;

$c_0$  – початкова концентрація неокисненого вугілля;

$c_1$  – концентрація неокисненого вугілля в точці 1. Або

$$k_{0-1} = \frac{2,3}{\tau} \lg \left( \frac{100 - d_{0,0}}{100 - d_{0,1}} \right), \quad (3.11)$$

де  $\tau$  – час окиснення, хв;

$d_{0,0}$  – ступінь окиснення вугілля в точці 0, %;

$d_{0,1}$  – ступінь окиснення вугілля в точці 1, %.

З огляду на загально прийняту думку, що механізм окиснення вугілля є складним процесом, який включає в себе хімічну взаємодію адсорбованого кисню з ОМВ і взаємодію продуктів окиснення, як з ОМВ, так і один з одним

[28], розрахунок константи швидкості окиснення відрізка 1–2 (рис. 3.1) проводився за формулами реакцій другого порядку:

$$k_{1-2} = \frac{c_2}{\tau c_0 (c_0 - c_2)}, \quad (3.12)$$

де:  $\tau$  – час окиснення, хв;

$c_2$  – кількість речовини, яка прореагувала в точці 2;

$c_0$  – початкова концентрація реагуючої речовини.

Або

$$k_{1-2} = \frac{(100 - d_{1,2})}{\tau(100 - d_{0,1})(100 - d_{0,1}) - (100 - d_{1,2})}, \quad (3.13)$$

де  $\tau$  – час реакції, хв;

$d_{0,1}$  – ступінь окиснення вугілля в точці 1, %;

$d_{1,2}$  – ступінь окиснення вугілля в точці 2, %.

Значення констант швидкостей процесу окиснення досліджуваного вугілля представлені в табл. 3.17.

Таблиця 3.17 – Значення констант швидкостей процесу окиснення

Постачальник	Марка	$k_{0-1},$ хв <sup>-1</sup>	$k_{1-2},$ (%·хв) <sup>-1</sup>
ТОВ «Промвугіллясервіс», РФ	Г	$5,0914 \cdot 10^{-4}$	$4,20 \cdot 10^{-5}$
ЦЗФ «Селідівська», Україна	Г	$5,5442 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-5}$
ЦЗФ «Калінінська», Україна	Ж	$3,8479 \cdot 10^{-4}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$
ш/у «Покровське», Україна	К	$2,7933 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$
ЦЗФ «Вузлівська», Україна	ПС	$1,0150 \cdot 10^{-4}$	$3,48 \cdot 10^{-4}$
Розріз «Червоний Брод», РФ	КСН	$1,5619 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$

Проаналізувавши дані таблиці 3.17, можна констатувати, що зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля швидкість окиснення на першій стадії помітно знижується. Результати даного дослідження підтверджують матеріали, викладені в роботі [24], де також визначено, що швидкість окиснення природного вугілля підвищується зі збільшенням виходу летких речовин. На стадії інтенсивного окиснення мінімальні значення константи процесу окиснення має вугілля марки «Г», а максимальні – вугілля марки «ПС».

Крім хімічних чинників, дана обставина пояснюється різною площею поверхні окиснення [25]. При подрібненні вугілля різних марок до крупності менше 3 мм кількість класу менше 0,2 мм є різним: проби більш твердого ( $HGI=52-59$  од.) газового вугілля містять більше великих класів і навпаки, проби м'якого ( $HGI=67-93$  од.) вугілля марок «Ж», «К» і, особливо «ПС», представлені дрібнішими класами. Так, встановлено, що при підготовці проби до пластометричного аналізу, вміст у ній частинок класу крупності менше 0,5 мм не перевищує 55 % для вугілля марок «ДГ», «Г» і 65 % для вугілля марок «Ж», «К» і «ПС» [226]. Напевно, ця обставина виявилася в повній мірі на другій стадії окиснення вугілля, коли процес перейшов в область хімічних реакцій.

Зазначене вище підтверджується отриманими значеннями оптимуму ( $V^{daf}=15,8$  % і  $R_0=1,46$  %) рівнянь (3.4) і (3.6) в точці переходу від стадії інтенсивного окиснення до стадії насичення.

За отриманими даними побудовані графічні залежності константи швидкості початкової стадії окиснення від виходу летких речовин (рис. 3.9) і середнього показника відбиття вітриніту (рис. 3.10), а також отримані математичні рівняння для цих залежностей (таблиця 3.18).

За наведеними в табл. 3.18 рівнянням можна розрахувати константи швидкості процесу окиснення вугілля різної стадії метаморфізму.

Необхідно відзначити, що на рис. 3.9 і 3.10 на стадії інтенсивного окиснення присутня «нехарактерна» точка, що відноситься до вугілля розрізу «Червоний Брод». На нашу думку, дана точка не «вкладається» в прямолінійну

залежність, так як вихідне вугілля характеризується високим вмістом інертиніту (63 %).

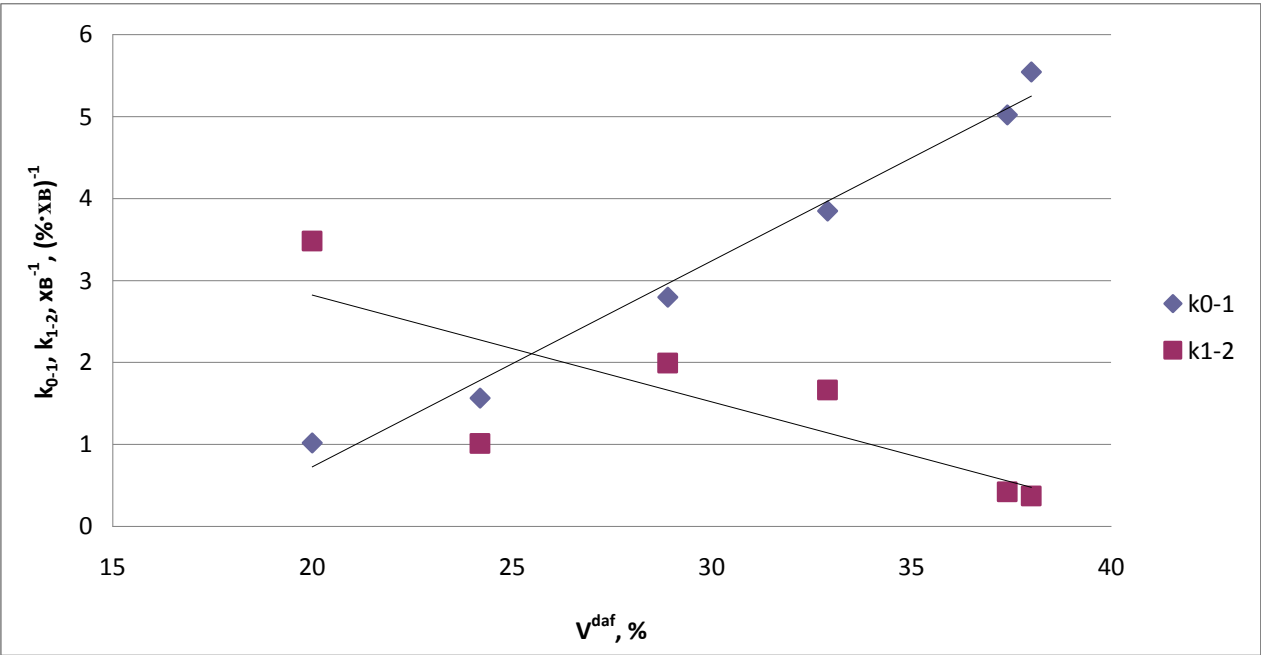


Рис. 3.9 – Графік залежності  $k_{0-1}$  и  $k_{1-2}$  від  $V^{daf}$

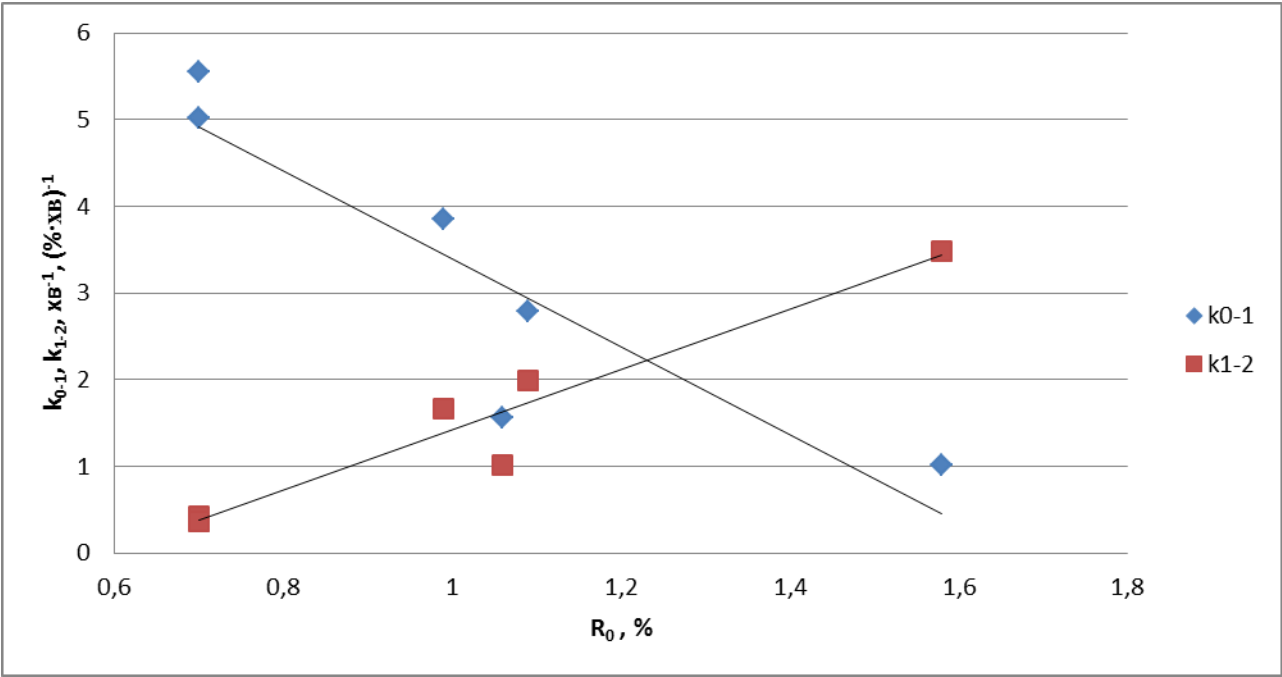


Рис. 3.10 – Графік залежності  $k_{0-1}$  и  $k_{1-2}$  від  $R_0$

Таблиця 3.18 – Математичні рівняння залежності константи швидкості процесу окиснення від ступеня метаморфізму вугілля

Стадія окиснення	Номер рівняння	Вид рівняння	Коефіцієнт детермінації, $R^2$
1	3.14	$k_{0-I} = 0,2533 \cdot 10^{-4} V^{daf} - 4,3867 \cdot 10^{-4}$	98,8
	3.15	$k_{0-I} = -6,0576 \cdot 10^{-4} R_o + 9,4271 \cdot 10^{-4}$	82,8
2	3.16	$k_{I-2} = -0,1375 \cdot 10^{-4} V^{daf} + 5,628 \cdot 10^{-4}$	66,4
	3.17	$k_{I-2} = 3,7657 \cdot 10^{-4} R_o - 2,3031 \cdot 10^{-4}$	91,5

Виходячи з отриманих даних, можна стверджувати, що збільшення вмісту суми фюзенізованих компонентів у вугіллі призводить до зниження константи швидкості його окиснення. Цей висновок узгоджується з думкою, висловленою в роботі [227], про вплив вмісту суми фюзенізованих мацералів на швидкість окиснення вугілля.

Надано оцінку величини енергії активації ( $E_a$ ) процесу окиснення вугілля ш/у «Покровське». Розрахунок константи швидкості процесу окиснення на початковій стадії окиснення проводився за формулами 3.10–3.11.

У табл. 3.19 наведені дані, використані для розрахунку констант швидкостей процесу окиснення в лабораторних і природних умовах.

Таблиця 3.19 – Розрахунок констант швидкостей окиснення в лабораторних і природних умовах

Вид окиснення, температура, °C	Тривалість початкової стадії окиснення, $\tau$ , хв	Показник ступеня окиснення, %		Константа швидкості процесу окиснення, $k_{0-I}$ , $\text{хв}^{-1}$
		$d_{0,0}$	$d_{0,1}$	
Дослідно-промислове, 7,3 <sup>1</sup>	172800	2,2	8,9	$0,0041 \cdot 10^{-4}$
Лабораторне, 140	232	1,3	7,5	$2,7933 \cdot 10^{-4}$

<sup>1</sup> Середня температура протягом 4 місяців



Згідно [223] залежність швидкості реакції від температури відображено рівнянням Ареніуса, яке в диференційованій формі має вигляд:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (3.18)$$

а в інтегральній формі

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{B_a}{2,3R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right), \quad (3.19)$$

$$\lg k = -\frac{B_a}{2,3RT} + \text{const}, \quad (3.20)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3.21)$$

де  $k_0$  – константа (передекспоненціальний множник);

$E_a$  – енергія активації (експериментальна енергія активації);

$k_1$  и  $k_2$  – константи швидкості реакції за температурами  $T_1$  и  $T_2$ ;

$R$  – газова константа.

Виходячи з наведених формул, енергія активації процесу окиснення вугілля ш/у «Покровське» в інтервалі температур 7,3–140 °С розраховувалася таким чином:

$$E_a = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 413,15 \cdot 280,45}{413,15 - 280,45} \lg \frac{2,7933 \cdot 10^{-4}}{0,0041 \cdot 10^{-4}} = 47,4 \text{ кДж / моль}, \quad (3.22)$$

У табл. 3.20 наведені значення енергії активації, а також передекспоненціальні множники, розраховані для процесу окиснення в лабораторних і дослідно-промислових умовах.

Таблиця 3.20 – Значення енергії активації і передекспоненціальних множників

Вид окиснення, (температура, °C)	Передекспоненціальний множник, $k_0$ , хв <sup>-1</sup>	Енергія активації, $E_a$ , кДж/моль
Дослідно-промислове (7,3)	266,0	47,4
Лабораторне (140)	267,8	

### 3.3 Лабораторні коксування вугільних шихт з різною часткою окисненого вугілля

Були проведені комплексні дослідження впливу вугілля різного ступеня окиснення, визначеного згідно ДСТУ 7611:2014, в шихтах для коксування на якість отриманого коксу [228–231].

У роботах [193, 232] показано, що процес окиснення вугілля різних марок і родовищ в цілому ідентичний і проходить 3 основних стадії: початкову, інтенсивного окиснення і насичення. У зв'язку з цим для лабораторних коксувань використовувалися в шихтах вугільні концентрати трьох рівнів окиснення: неокиснені (початкова проба); на початковій стадії окиснення (1) і такі, що пройшли стадію інтенсивного окиснення (2). Для лабораторних коксувань була складена шихта (табл. 3.21), відповідна середньоресурсному марочному складу шихт коксохімічних підприємств України.

До складу цієї шихти входило по 10 % газового вугілля ТОВ «Промвугіллясервіс» і ЦЗФ «Селідівська», 40 % жирного вугілля ЦЗФ «Калінінська», 20 % коксового вугілля ш/у «Покровське» і по 10 % вугільних концентратів ЦЗФ «Вузлівська» (марка «ПС») і розрізу «Червоний Брод» (марка «КСН»).

Шихта вар. 1 складалася з неокисненого вугілля, до шихт варіантів 2–11 входили вугільні концентрати різного ступеня окиснення. Окисненим вугіллям повністю замінювали його неокиснені аналоги. Це дозволило моделювати максимальне погіршення показників властивостей шихти і коксу при введенні компонентів різного ступеня окиснення.

У таблиці 3.22 приведені технологічні властивості дослідних вугільних шихт. Аналізуючи дані таблиці 3.22, можна дійти висновку, що введення у вугільну шихту окисненого вугілля приводить до зростання насипної густини з 0,785 до 0,788–0,802 т/м<sup>3</sup>. Зольність, вміст загальної сірки і вихід летких речовин в досліджених вугільних шихтах практично не змінилися.

Введення в шихту окиснених компонентів призводить до зниження спікливої здатності за Рогу з 52 до 21 од.

У таблиці 3.23 приведені дані про пластично-в'язкі властивості досліджених вугільних шихт, з яких виходить, що введення окисненого вугілля призводить до зниження товщини пластичного шару шихти з 14 до 13–7 мм, індексу вільного спучення з 6 до 5–2 од. Визначена за методом Одібера-Арну температура розм'якшення  $t_I$  (початок пластичного стану) вугільних шихт при введенні в них окисненого вугілля дещо збільшується з 388 до 389–398 °С, а температура максимального стискання  $t_{II}$  зростає з 438 до 439–500 °С.

Температура максимального розширення  $t_{III}$  змінюється від 462 до 469–471 °С для шихт, що показують розширення при нагріві. Дилатація при введенні окисненого вугілля істотно знижується або не відбувається взагалі.

Представлені в таблиці 3.24 дані елементного складу свідчать, що використання у вугільних шихтах окисненого вугілля призводить до зниження вмісту вуглецю, водню і збільшенню вмісту кисню.

Показники окиснення досліджених шихт, визначені як петрографічним методом, так і згідно ДСТУ 7611:2014, наведені у таблиці 3.25.

Виходячи з приведених в таблиці 3.25 даних, можна констатувати, що введення в шихту окиснених вугільних концентратів привело до істотної зміни

Таблиця 3.24 – Елементний склад дослідних вугільних шихт

Варіант шихти	Елементний склад, %				
	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$S_t^d$	$O_d^{daf}$
1	86,10	5,62	1,97	1,02	5,29
2	85,96	5,60	2,00	1,03	5,41
3	85,56	5,57	1,97	1,02	5,88
4	85,25	5,55	1,97	0,99	6,24
5	85,06	5,49	1,97	1,00	6,48
6	85,75	5,58	1,96	1,05	5,66
7	85,55	5,55	1,95	1,04	5,91
8	85,86	5,60	1,97	1,05	5,52
9	85,86	5,59	1,96	1,02	5,57
10	85,86	5,61	1,96	1,01	5,56
11	85,76	5,61	1,97	1,05	5,61

окиснення шихт в 5 (40 % окисненого вугілля ЦЗФ «Калінінська») і 7 (20 % окисненого вугілля ш/у «Покровське») варіантах. Показник окиснення ( $\Delta t$ ) склав 17,0 і 6,0 °С, а ступінь окиснення ( $d_0$ ) 53,1 і 9,9 %. Відповідно необхідно відмітити, що петрографічним методом також вдалося оцінити вплив введення у вугільну шихту окисненого вугілля, а саме у варіантах 5 і 7 показник окиснення склав 8 і 6 %. Для інших варіантів шихт окиснення мало значення нижче 6 °С, ступінь окиснення для цих шихт склала всього 2,4–7,5 % згідно ДСТУ 7611:2014 і 0 % згідно ГОСТ 8930–84.

Зміна технологічних властивостей і елементного складу вугільних шихт за участю окисненого вугілля привела до зміни виходу з них коксу і хімічних продуктів коксування (таблиця 3.26), який визначався у 20-г лабораторній печі згідно ГОСТ 18635–73 «Вугілля кам'яне. Метод визначення виходу хімічних продуктів коксування» [233].

Таблиця 3.21 – Компонентний склад дослідних вугільних шихт<sup>1</sup>

Постачальник	Марка	Варіант вугільної шихти										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ТОВ «Промвугіллясервіс», РФ	Г	10	10 <sub>1</sub>	10 <sub>2</sub>	10	10	10	10	10	10	10	10
ЦЗФ «Селідівська», Україна	Г	10	10 <sub>1</sub>	10 <sub>2</sub>	10	10	10	10	10	10	10	10
ЦЗФ «Калінінська», Україна	Ж	40	40	40	40 <sub>1</sub>	40 <sub>2</sub>	40	40	40	40	40	40
ш/у «Покровське», Україна	К	20	20	20	20	20	20 <sub>1</sub>	20 <sub>2</sub>	20	20	20	20
ЦЗФ «Вузлівська», Україна	ПС	10	10	10	10	10	10	10	10 <sub>1</sub>	10 <sub>2</sub>	10	10
Разрез «Червоний Брод», РФ	КСН	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10 <sub>1</sub>	10 <sub>2</sub>

<sup>1</sup> Індекс 1 показує, що вугілля знаходиться на початковій стадії окиснення; індекс 2 – вугілля знаходиться на стадії інтенсивного окиснення

Таблиця 3.22 – Технологічні властивості дослідних вугільних шихт

Варіант шихти	Технічний аналіз, %						Насипна густина, т/м <sup>3</sup>	Індекс Рогу, од.
	$W^a$	$A^d$	$S_t^d$	$V^d$	$V^{daf}$			
1	1,6	7,6	1,02	28,5	30,8		$BD^r$ 0,785	$RI$ 52
2	1,8	7,8	1,03	28,6	31,0		0,791	39
3	1,8	7,7	1,02	28,6	31,0		0,792	29
4	1,6	7,5	0,99	28,2	30,5		0,794	28
5	2,0	7,6	1,00	28,3	30,6		0,802	21
6	1,7	7,5	1,05	28,6	30,9		0,791	44
7	1,9	7,8	1,04	28,7	31,1		0,794	30
8	1,6	7,6	1,05	28,5	30,9		0,789	46
9	1,8	7,7	1,02	28,7	31,0		0,790	44
10	1,8	7,4	1,01	29,0	31,3		0,788	46
11	1,8	7,4	1,05	28,8	31,1		0,790	40

Таблиця 3.23 – Пластично-в'язкі властивості дослідних вугільних шихт

Варіант шихти	Пластометричні показники, мм		Індекс вільного спучування	Дилагация за Одібер-Арну				
	$x$	$y$		$t_I, ^\circ\text{C}$	$t_{II}, ^\circ\text{C}$	$t_{III}, ^\circ\text{C}$	$a, \%$	$b, \%$
1	23	14	6	388	438	462	26	43
2	23	13	3 1/2	389	500	-	24	ст. при 500°C
3	26	11	3	391	500	-	28	Т. сж.
4	26	10	3	398	500	-	26	ст. при 500°C
5	31	7	2	389	500	-	18	ст. при 500°C
6	25	11	4	393	445	465	25	-24
7	29	10	3	393	462	-	20	Т. ст.
8	21	12	4	388	438	469	26	-13
9	25	11	3 1/2	392	439	470	27	-12
10	24	11	5	390	442	469	28	-16
11	21	10	4 1/2	393	446	471	27	-9

Таблиця 3.25 – Показники окиснення дослідних вугільних шихт

Варіант шихти	Окиснення, $\Delta t$ , °C	Ступінь окиснення, $d_0$ , %	Окиснення згідно ГОСТ 8930–84, $OK_n$ %
1	1,0	1,9	0
2	1,0	2,4	0
3	2,0	4,9	0
4	3,0	7,5	0
5	17,0	53,1	8
6	4,0	7,4	0
7	6,0	9,9	6
8	2,0	3,4	0
9	3,0	5,2	0
10	1,0	2,4	0
11	1,0	2,7	0

Використання окисненого вугілля в шихті призводить до зниження виходу смоли, бензолу, збільшення виходу вуглекислого газу, пірогенетичної вологи і зворотного коксового газу [234]. Вихід коксу з шихт за участю окисненого вугілля має слабо виражену тенденцію до зниження.

У таблиці 3.27 наведені результати лабораторних коксувань досліджених шихт в 5-кг лабораторній печі конструкції ДП «УХІН» за відомою методикою [59].

Дані таблиці 3.27 показують, що зольність, вміст загальної сірки і вихід летких речовин з отриманого коксу практично ідентичні.

Показники механічної міцності коксу ( $P_{25}$ ,  $I_{10}$ ), отримані в лабораторному барабані, погіршуються при використанні в шихті для коксування 40 % жирного вугілля, що пройшло стадію інтенсивного окиснення (вар. 5).



Таблиця 3.26 – Вихід хімічних продуктів коксування з дослідних вугільних шихт

Варіант шихти	Вихід хімічних продуктів коксування, %								
	Кокс	Смола	Сирий бензол	$C_mH_n$	$NH_3$	$H_2S$	$CO_2$	$H_2O_{nnp}$	Газ +втрати
1	75,42	3,99	1,18	0,55	0,40	0,33	0,53	3,70	13,90
2	75,31	3,94	1,17	0,53	0,40	0,30	0,56	3,72	14,07
3	75,13	3,90	1,15	0,52	0,41	0,25	0,58	3,80	14,26
4	74,67	3,86	1,12	0,54	0,41	0,29	0,60	3,85	14,66
5	74,72	3,71	1,10	0,52	0,43	0,25	0,64	3,88	14,75
6	75,08	3,87	1,14	0,53	0,42	0,28	0,58	3,80	14,30
7	75,16	3,84	1,12	0,51	0,39	0,25	0,60	3,82	14,31
8	75,25	3,91	1,16	0,54	0,40	0,29	0,54	3,76	14,15
9	75,27	3,90	1,15	0,53	0,39	0,25	0,56	3,78	14,17
10	74,99	3,98	1,17	0,54	0,40	0,27	0,55	3,74	14,36
11	74,90	3,96	1,16	0,54	0,40	0,26	0,56	3,75	14,47

Таблиця 3.27 – Якість лабораторного коксу з дослідних вугільних шихт

Варіант	Вихід коксу, $B^d$ , %	Технічний аналіз, %			Механічна міцність, %	
		$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	$\Pi_{25}$	$I_{10}$
1	74,4	10,2	0,87	0,9	93,3	5,6
2	74,5	10,5	0,84	1,1	91,7	6,2
3	74,8	10,3	0,83	0,7	91,0	7,5
4	75,5	9,9	0,83	0,6	90,0	6,5
5	74,8	10,2	0,82	0,7	79,0	19,4
6	75,0	10,0	0,86	0,5	92,9	6,0
7	75,2	10,4	0,85	0,4	91,8	6,1
8	74,8	10,2	0,86	0,6	93,0	5,7
9	74,6	10,3	0,82	0,7	92,4	6,1
10	74,8	9,9	0,81	0,6	92,8	5,7
11	74,4	10,0	0,84	0,7	92,6	5,9

Аналізуючи дані таблиці 3.27 і показники якості вихідних вугільних шихт (табл. 3.23), можна простежити чітку залежність.

Зниження спікливості, індексу вільного спучення, максимального розширення за Одібер-Арну, спікливої здатності за Рогу у вугільних шихтах, що містять окиснене вугілля, призводить до погіршення міцності отриманого коксу. Введення в шихту 40 % жирного вугілля ЦЗФ «Калінінська», після стадії інтенсивного окиснення, призводить до зниження товщини пластичного шару шихти з 14 до 7 мм, індексу вільного спучення з 6 до 2 од., максимального розширення з 43 до 0 %, спікливої здатності за Рогу з 52 до 21 од. і, відповідно, до погіршення міцності отриманого коксу за показником  $\Pi_{25}$  з 93,3 до 79,0 %,  $I_{10}$  з 5,6 до 19,4 %.

Надано оцінку впливу введення в шихту однакової кількості окисненого вугілля різного ступеня метаморфізму (табл. 3.28).

Таблиця 3.28 – Зміна якості та виходу продуктів коксування (% відн.) при введенні до шихти 10 % вугілля різного ступеня окиснення

Постачальник	Марка	Стадія окиснення	Зміна виходу хімічних продуктів коксування, %							Зміна механічної міцності, % відн.	
			Кокс	Смола	Сирий бензол	$H_2S$	$CO_2$	$H_2O_{nir}$	Газ, втрати	$P_{25}$	$I_{10}$
ТОВ «Промвугіллясервіс», ЦЗФ «Селдівська»	Г	1	-0,07	-0,63	-0,42	-4,55	2,83	0,27	0,61	-0,86	5,36
		2	-0,19	-1,13	-1,27	-12,12	4,72	1,35	1,29	-1,23	16,96
ЦЗФ «Калінінська»	Ж	1	-0,25	-0,81	-1,27	-3,03	3,30	1,00	1,37	-0,88	4,02
		2	-0,23	-1,75	-1,69	-6,06	5,19	1,22	1,53	-3,83	61,61
ш/у «Покровське»	К	1	-0,23	-1,50	-1,69	-7,58	4,72	1,35	1,44	-0,21	3,57
		2	-0,17	-1,88	-2,54	-12,12	6,60	1,62	1,47	-0,80	4,46
ЦЗФ «Вузлівська»	ПС	1	-0,23	-2,01	-1,69	-12,12	1,19	1,62	1,80	-0,32	1,79
		2	-0,20	-2,26	-2,54	-24,24	5,7	2,16	1,94	-0,96	8,93
Розріз «Червоний Брод»	КСН	1	-0,57	-0,25	-0,85	-18,18	3,77	1,08	3,31	-0,54	1,79
		2	-0,69	-0,75	-1,70	-21,21	5,66	1,35	4,10	-0,75	5,36

Приведені величини прогнозованої зміни якості коксу при введенні у вугільну шихту 10 % окисненого вугілля різної стадії метаморфізму.

Наприклад, для вугільного концентрату ЦЗФ «Калінінська» марка «Ж» зміну показників якості і вихід продуктів коксування розділили на 4, оскільки участь його в шихті складала 40 %, а для окиснених компонентів марок «Г» і «К» ділили на 2.

Дані таблиці 3.28 свідчать, що введення в шихту 10 % вугілля марок «Г», «Ж», «К», «ПС» і «КСН», що пройшли або початкову стадію окиснення, або стадію інтенсивного окиснення призводить до зниження виходу і міцності коксу, зменшення виходу смоли і бензольних вуглеводнів.

Необхідно відмітити, що отримані значення з погіршення міцнісних характеристик коксу не є абсолютними величинами, а показують лише тенденцію зміни.

За даними роботи [235] встановлено, що структура речовини коксу, отриманого з окисненого вугілля, характеризується меншим вмістом циклічно полімеризованого вуглецю і у зв'язку з цим меншою міцністю і більш високою реактивністю.

Оскільки окиснення знижує спікливість і плинність вугілля, це створює гірші умови для утворення мезофази в рідкорухливих продуктах термічної деструкції ОМВ і формування речовини коксу з пониженим вмістом анізотропних оптичних структур [236], що викликає зниження механічної і післяреакційної міцності коксу [237–240].

Підтвердженням цьому можуть служити результати петрографічних досліджень коксу з базової шихти і з шихти по викладеній в [241] методиці. Результати дослідження приведені в таблиці 3.29. Дані таблиці 3.29 свідчать, що кокс, отриманий з вугільної шихти за участю 40 % сильно-окисненого жирного вугілля, характеризується більшим вмістом ізотропного вуглецю і меншим анізотропного, що сприяє погіршенню його міцнісних характеристик.

Таблиця 3.29 – Оптична текстура різних коксів, %

Варіант	Інертиніт <sup>1</sup>	Ізотропний вуглець (І)	Анізотропний вуглець (А)			
			Мозаїчний (М)	Струйчастий (С)	Пластинчастий (П)	$\Sigma A$
1	16	27	51	5	1	57
5	18	40	38	4	0	42

Необхідно відмітити, що отримані дані повністю узгоджуються з результатами досліджень зарубіжних вчених в частині зниження вмісту анізотропного вуглецю в коксі, отриманого за участю окисненого вугілля [99, 242, 243].

### Висновки за розділом 3

1. Показано, що процес окиснення коксівного вугілля крупності 3–0 мм в лабораторних (140 °С) і крупністю 0–100 мм в дослідно-промислових (–1÷+22 °С) умовах проходить 3 основних стадії: початкову, інтенсивного окиснення і насичення.

2. Значення показника окиснення ( $\Delta t$ ) умовно відображає стадію окиснення, на якій знаходиться вугілля (<6 °С початкова стадія;  $\geq 6$  °С інтенсивного окиснення або насичення), а показник ступеня окиснення ( $d_0$ ) характеризує кількість окисненої ОМВ. Для кожного вугілля показники  $d_0$  і  $\Delta t$  взаємозв'язані.

3. Встановлено, що зі зростанням ступеня метаморфізму для переходу від початкової до стадії інтенсивного окиснення і від інтенсивного окиснення до стадії насичення потрібна менша кількість окисненої ОМВ, що виражена показником ступеня окиснення ( $d_0$ ).

4. Розроблені математичні моделі, що дозволяють розрахувати значення ступеня окиснення ( $d_0$ ) конкретного вугілля, після досягнення якого швидкість

<sup>1</sup> Інертиніт мало змінюється в процесі термічної деструкції і легко ідентифікується в коксі

окиснення різко зростає (перехід на стадію інтенсивного окиснення) з відповідним погіршенням технологічних властивостей.

5. Використовуючи методи визначення природи лімітуючої стадії, встановлено, що швидкість процесу окиснення вугілля технологічної крупності (0–3 мм) на початковій стадії обмежена дифузією кисню і описується рівнянням першого порядку. Зі збільшенням ступеня метаморфізму вугілля швидкість окиснення на початковій стадії помітно знижується. На стадії інтенсивного окиснення, яку описує рівняння другого порядку, швидкість окиснення визначається не лише стадією метаморфізму вугілля: збільшення вмісту суми фюзенізованих компонентів у вугіллі і зменшення вмісту в ньому дрібних класів крупності також приводить до зниження швидкості окиснення.

6. Розраховані значення констант швидкостей процесу окиснення, передекспоненціальних множників і енергії активації процесу окиснення вугілля ш/у «Покровське» при температурах окиснення 7,3–140 °С.

7. Використання окисненого за температурою 140 °С вугілля в шихтах для коксування призводить до зростання його насипної густини, погіршення пластично-в'язких властивостей, зниження вмісту вуглецю і водню з одночасним зростанням кисню, зниження виходу коксу, смоли і бензолу, збільшення виходу вуглекислого газу, пірогенетичної води і газу.

8. Введення у вугільні шихти окисненого за температурою 140 °С вугілля, що знаходиться навіть на початковій стадії окиснення, призводить до погіршення показників механічної міцності отриманого коксу, при цьому зміна цих показників залежить (в першу чергу) від рівня погіршення пластично-в'язких властивостей шихт.

9. Встановлено, що кокс, отриманий з вугільної шихти за участю окисненого вугілля, характеризується більшим вмістом ізотропного вуглецю і меншим анізотропного, що сприяє погіршенню його міцнісних характеристик, а також підвищенню реакційної здатності і зниженню послереакційної міцності.

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПРИРОДНОГО ОКИСНЕННЯ ВУГІЛЛЯ В ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ

Аналізували дані досліджень окиснення донецького кам'яного вугілля крупністю 0–100 мм при його зберіганні на відкритому вугільному складі [244, 245]. Для аналізу обране вугілля закладено в штабелі ємністю 1028–2240 тон в літній і зимовий періоди.

Авторами робіт [244, 245] проведені широкомасштабні промислові дослідження щодо впливу тривалості зберігання на зміну технологічних властивостей вугілля різних марок. В даний час проведення аналогічного експерименту, пов'язаного з великими матеріальними витратами за рахунок виведення на тривалий термін з виробництва значних обсягів вугілля і різкого погіршення його технологічних властивостей в результаті окиснення, здається неможливим через значні матеріальні витрати.

У зв'язку з цим прийнято рішення скористатися новими засобами обробки комплексу експериментальних результатів з урахуванням наукових даних, отриманих в останні десятиліття при вивченні процесів окиснення вугілля, а також із застосуванням комп'ютерного забезпечення, яке дозволяє уточнити і більш повно проаналізувати наявний матеріал [246].

Необхідно підкреслити, що автори [244, 245] для дослідження в рамках кожної марки підбирали вугілля з максимально можливим рівнем спікання, з метою адекватної оцінки його зміни при окисненні.

Параметри закладки вугільних штабелів вказані в таблиці 4.1, з якої випливає, що для аналізу обрані 4 вугільні концентрати (марок «Г», «Ж», «К», «ПС»).

Зміну властивостей вугілля при його зберіганні контролювали за результатами дослідження проб, що відбираються періодично (0,5–1 міс.) при розборі частини штабеля за висотою.

Таблиця 4.1 – Параметри закладки штабеля та технологічні властивості вугілля

№	Марка	Закладка	Температура оточуючого середовища, °С	Кількість закладеного вугілля, т	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм	
					$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	$x$	$y$
1	Г	Літня	$\frac{+17...+33}{+23,8}$	2240	8,2	3,20	39,3	43	19
		Зимова	$\frac{-8...+23}{+5,1}$	1715					
2	Ж	Літня	$\frac{+2...+28}{+18,5}$	2040	7,7	2,70	30,8	10	26
		Зимова	$\frac{-7...+24}{+5,9}$	2000					
3	К	Літня	$\frac{8-29}{+20,0}$	1995	9,0	2,70	23,9	13	25
		Зимова	$\frac{-12...+16}{+0,7}$	1028					
4	ПС	Літня	$\frac{+5...+32}{+19,5}$	1680	8,0	2,10	19,9	25	15
		Зимова	$\frac{-8...+22}{+3,6}$	1617					



Таблиця 4.2 – Динаміка зміни температури в штабелі, показників окиснення та спікання вугілля

Марка	Тривалість зберігання, $\tau$ , діб	Температура вугілля в штабелі, $^{\circ}\text{C}$	Окиснення	Ступінь окиснення	Пластометричні показники, мм	
		$T$	$\Delta t, ^{\circ}\text{C}$	$d_0, \%$	$x$	$y$
Г	0	27	1	2,9	43	19
	15	40	6	17,4	32	15
	30	45	–	–	31	16
	45	47	–	–	30	15
	60	48	24	69,6	29	16
	80	49	26	75,4	33	14
	0	11	1	2,9	35	16
	35	15	3	8,7	33	15
Г	70	21	7	20,3	40	15
	100	26	10	29,0	31	15
	120	29	12	34,8	31	14
	165	30	15	43,5	40	13
	185	31	17	49,3	38	12

Ж	0	26	1	1,4	10	26
	35	32	3	4,3	21	20
	65	38	5	7,1	23	18
	95	44	9	12,9	40	15
	125	46	13	18,6	21	21
	145	47	16	22,9	33	19
Ж	0	8	1	1,4	22	25
	45	14	4	5,7	29	24
	75	18	6	8,6	44	20
	105	22	8	11,4	32	17
	140	26	12	17,1	28	20
	165	28	13	18,6	31	18
	200	29	14	20,0	41	18
	0	26	1	1,2	25	25
	60	–	11	13,0	–	–
	75	41	15	17,8	17	15
К	90	44	18	21,3	24	16
	105	45	23	27,2	27	16

Продовження таблиці 4.2

К	0	12	1	1,2	13	20
	30	15	6	7,1	13	17
	65	19	–	–	20	18
	95	24	8	9,5	24	18
	110	26	11	13,0	23	16
	125	28	12	14,2	26	15
ПС	0	26	1	1,4	25	15
	15	–	3	4,3	–	–
	30	36	6	8,6	11	11
	60	45	19	27,1	11	10
	90	46	21	30,0	9	10
	120	47	27	38,6	10	11
ПС	0	7	1	1,4	14	16
	40	17	3	4,3	13	15
	70	26	7	10,0	22	16
	100	30	13	18,6	23	12
	120	31	23	32,9	26	8
	170	32	26	37,1	30	8

У кожній пробі визначали температуру займання ( $t_3$ ) з подальшим розрахунком показників окиснення ( $\Delta t$ ) і ступеня окиснення ( $d_0$ ), а також пластометричні показники ( $x, y$ ). Відібрані проби коксували в складі шихти або індивідуально з оцінкою механічної міцності ( $I_{40}, I_{10}$ ) отриманого коксу шляхом його обробки в лабораторному барабані (125 оборотів). Крім того, протягом експерименту фіксували температуру вугілля в штабелі.

У табл. 4.2 наведені дані щодо зміни показників окиснення і ступеня окиснення, температури в штабелі і пластометричні показники дослідженого вугілля в залежності від тривалості його зберігання.

#### 4.1 Визначення кінетичних параметрів процесу окиснення вугілля

В роботі [193] показано, що графічна залежність зміни ступеня окиснення в часі має класичну  $s$ -подібну форму, характерну для багатьох гетерогенних реакцій.

В роботі [247] на прикладі трьох рівнянь експоненціального виду показано, що рівняння (4.1) Аврамі-Єрофєєва [248] найбільш точно описує процес окиснення сапропелітового вугілля, що дає підставу перевірити придатність його для опису процесу окиснення гумусового вугілля:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (4.1)$$

де  $\alpha$  – доля речовини, що прореагувала за час  $\tau$ ;

$k, n$  – константи рівняння;

$\tau$  – час реакції.

Саковичем [249] показано, що постійна  $k$  з рівняння (4.1) ще не є константою швидкості, яка в дійсності може бути розрахована за рівнянням:

$$K = nk^{1/n}. \quad (4.2)$$

У двічі логарифмованому вигляді рівняння (4.1) є рівнянням прямої:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = n \lg \tau + \lg k + \lg \lg e. \quad (4.3)$$

Знаходячи з графіка тангенс кута нахилу цієї прямої до осі абсцис, отримуємо значення  $n$ .

Для розрахунку константи швидкості  $K$  потрібно значення  $k$  з рівняння (4.1) підставити у вираз (4.2), або в логарифмічній формі (4.4):

$$\lg K = \lg n + \frac{\lg K}{n}. \quad (4.4)$$

На рис. 4.1 в логарифмічних координатах наведені графічні залежності ступеня окиснення  $d_0$  ( $\alpha$ ) вугілля від тривалості його зберігання в літній і зимовий час. Дані рис. 4.1 підтверджують, що ця залежність має чітко виражену лінійну форму (коефіцієнт кореляції дорівнює 0,95–0,99), тобто експериментальні дані досить добре описує рівняння Аврамі-Єрофєєва (4.1).

У табл. 4.3 наведені значення показників  $n$ ,  $k$  і константи швидкості реакції ( $K$ ), отриманої з рівняння (4.2), а також коефіцієнти лінійних рівнянь, що описують графіки на рис. 4.1, і коефіцієнти детермінації ( $R^2$ ) досліджених залежностей.

Дані таблиці 4.3 показують, що значення константи швидкості окиснення для вугілля різних марок значно відрізняються, що є підставою для більш глибокої, ніж прийнято в даний час, диференціації терміну його зберігання.

На рис. 4.2 наведені графічні залежності впливу ступеня метаморфізму вугілля, вираженої показником  $V^{daf}$ , на константу швидкості  $K$  всього процесу окиснення в літній і зимовий час.

Таблиця 4.3 – Кінетичні характеристики отриманих залежностей

№	Марка	Закладка	Параметри рівняння Аврамі-Єрофєєва		Константа швидкості	Параметри лінійного рівняння		
			$n$	$\kappa \cdot 10^{-3}$		$b_1$	$b_0$	$R^2$
1	Г	Літня	1,2322	6,8834	21,6737 (0,1505)	1,2322	-2,5222	0,9923
		Зимова	1,1898	1,3772	15,0743 (0,1047)	1,1898	-3,221	0,9964
2	Ж	Літня	1,2707	0,4286	2,8419 (0,0197)	1,2726	-3,7279	0,9787
		Зимова	0,9521	1,5241	1,0470 (0,0073)	0,9521	-3,177	0,9846
3	К	Літня	1,4336	0,3922	6,0290 (0,0419)	1,4336	-3,7665	0,9931
		Зимова	1,1528	0,5776	1,7889 (0,0124)	1,1528	-3,5984	0,9531
4	ПС	Літня	1,2020	1,7018	15,4773 (0,1075)	1,202	-3,1291	0,9714
		Зимова	1,7409	0,0708	7,1937 (0,0500)	1,7409	-4,51	0,9669

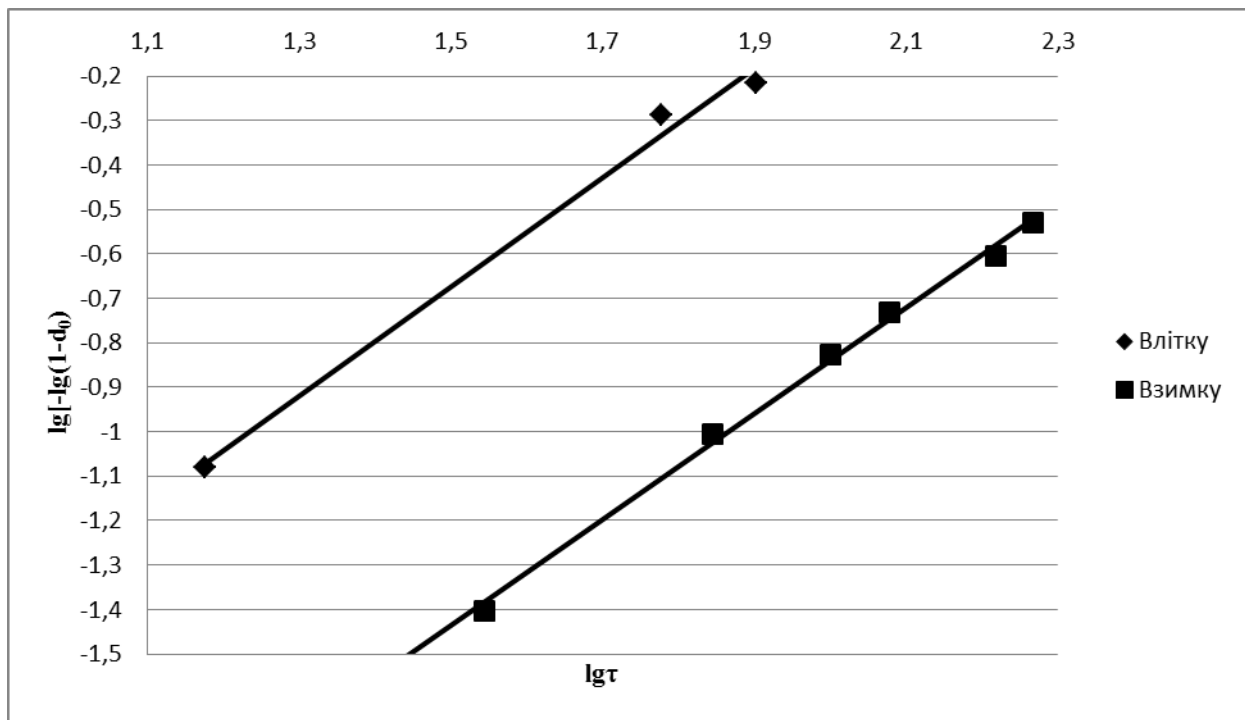


Рис. 4.1 а Залежність ступеня окиснення від тривалості зберігання вугілля марки «Г»

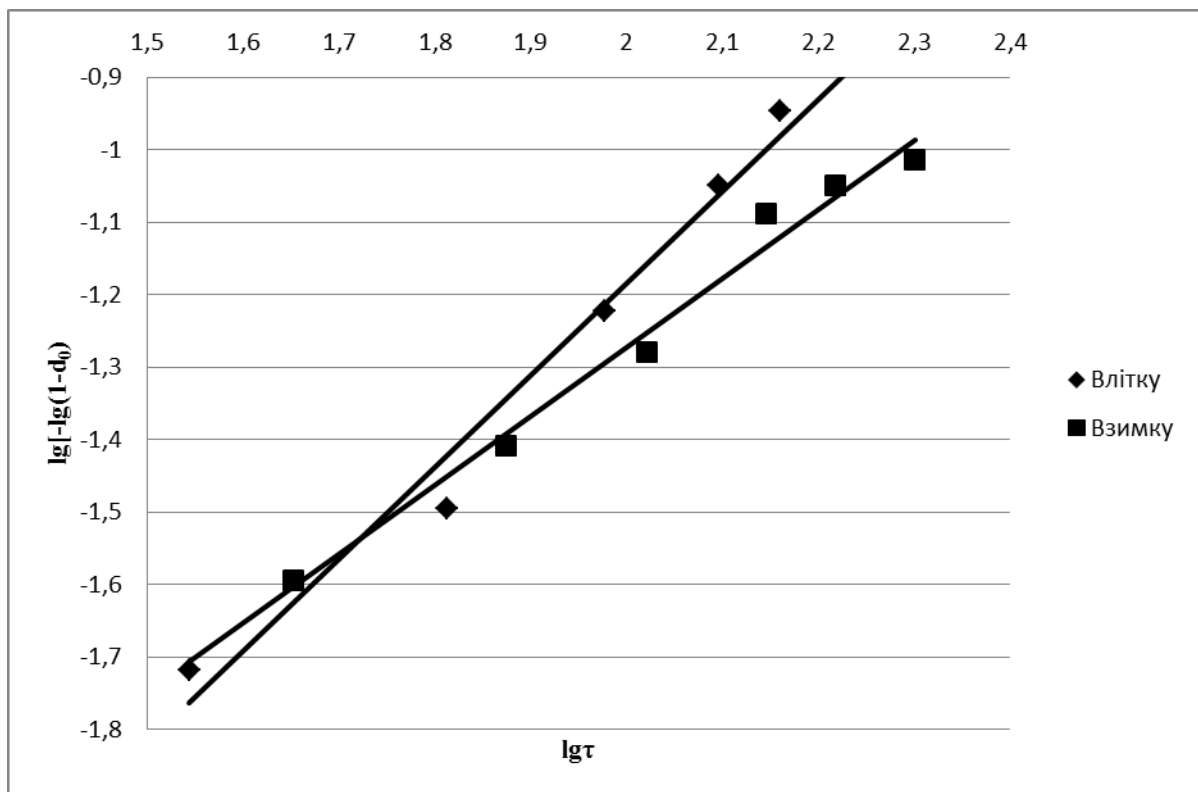


Рис. 4.1 б Залежність ступеня окиснення від тривалості зберігання вугілля марки «Ж»

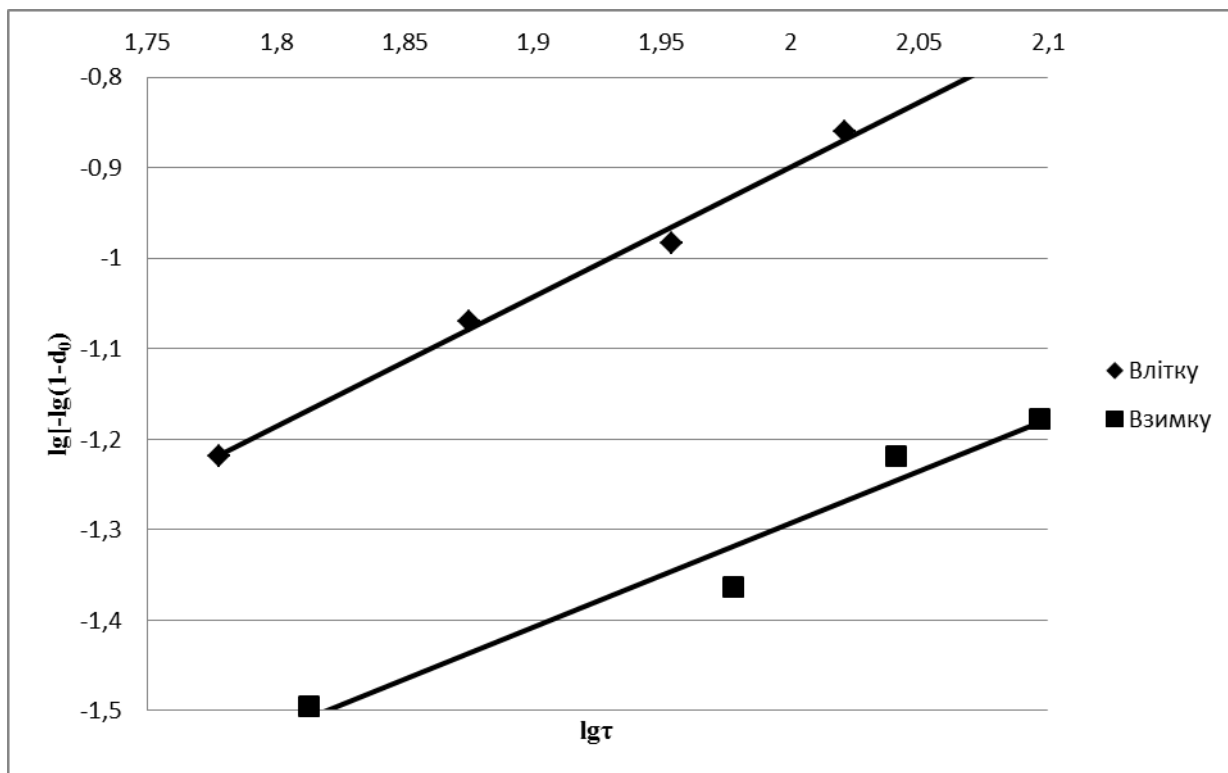


Рис. 4.1 в Залежність ступеня окиснення від тривалості зберігання вугілля марки «К»

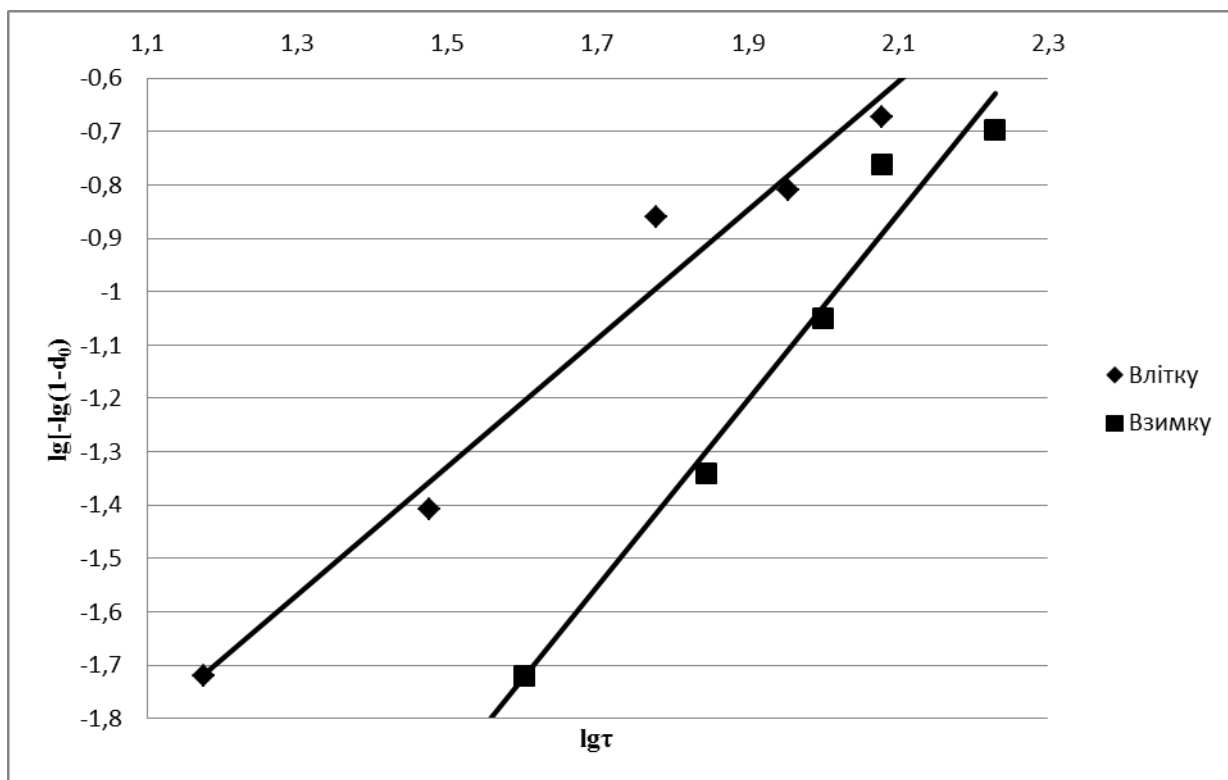


Рис. 4.1 г Залежність ступеня окиснення від тривалості зберігання вугілля марки «ПС»



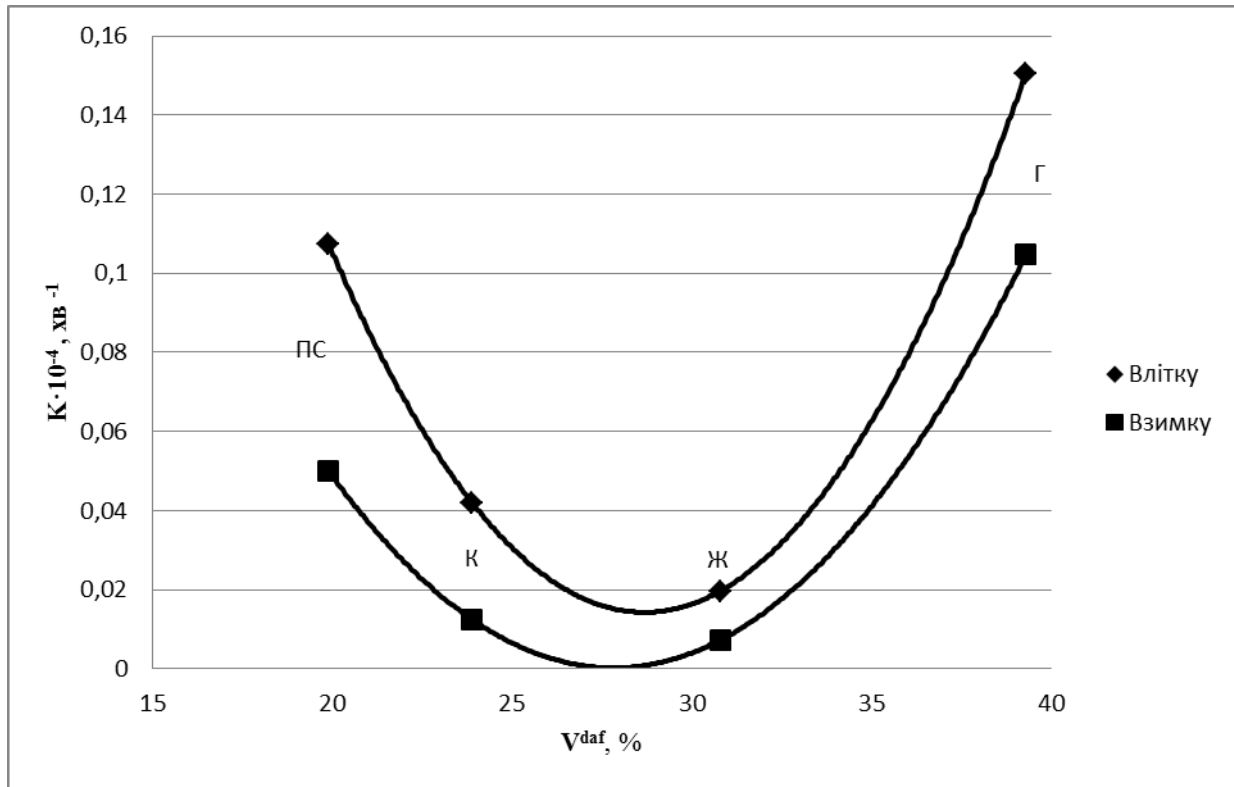


Рис. 4.2 Залежність константи швидкості окиснення ( $K$ ) від ступеня метаморфізму вугілля ( $V^{daf}$ ) в літній і зимовий час

Графічні залежності, представлені на рис. 4.2, описуються рівняннями (4.5) і (4.6), коефіцієнти детермінації яких (залежностей) рівні 100,00 % відповідно:

– літній час

$$K \cdot 10^{-4} = 0,0012(V^{daf})^2 - 0,0693V^{daf} + 1,0085, \quad (4.5)$$

– зимовий час

$$K \cdot 10^{-4} = 0,0008(V^{daf})^2 - 0,044V^{daf} + 0,6139. \quad (4.6)$$

Аналіз отриманих графічних і математичних залежностей свідчить, що як в літній, так і в зимовий час мінімальними значеннями константи швидкості окиснення характеризується вугілля з  $V^{daf}=27,6\text{--}28,9\%$ .

Зсув мінімуму константи  $K$  в сторону менш метаморфізованого вугілля викликано, на нашу думку, відмінностями між лабораторними і промисловими умовами проведення експерименту (температура, крупність, спосіб відведення і підведення тепла і т.д.).

Дана оцінка енергії активації ( $E_a$ ) процесу окиснення вугілля різної стадії метаморфізму за формулами (3.18–3.21). У табл. 4.4 наведені значення енергії активації процесу окиснення дослідженого вугілля в температурному інтервалі його зберігання.

Аналізуючи дані, наведені в табл. 4.4, можна констатувати, що величини енергії активації процесу окиснення в залежності від ступеня метаморфізму вугілля значно різняться.

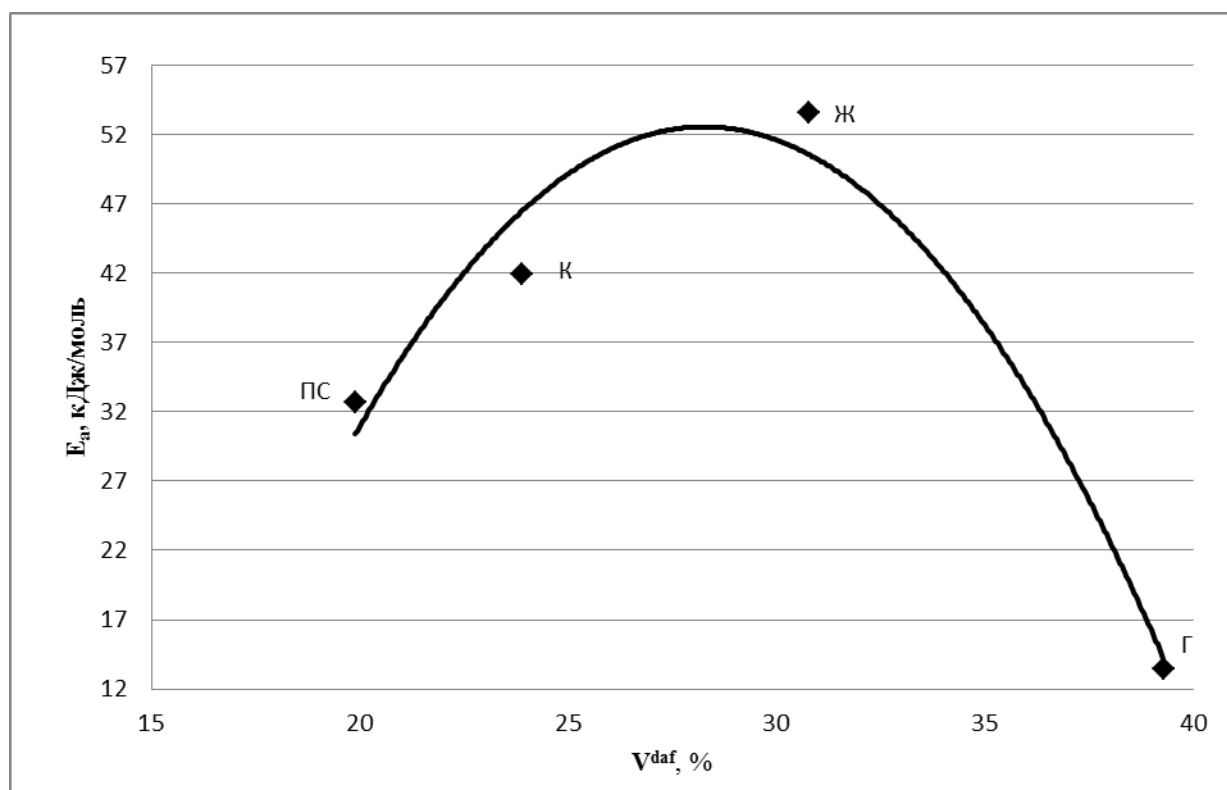


Рис. 4.3 Залежність енергії активації процесу окиснення від ступеня метаморфізму вугілля

Таблиця 4.4 – Значення енергій активації та констант швидкості  
процесу окиснення

Марка	Закладка	Температура оточуючого середовища, °C	Константа швидкості, $\text{хв}^{-1}$	Енергія активації, кДж/моль
			$\text{К} \cdot 10^{-4}$	$E_a$
Г	Літня	$\frac{+17 \dots +33}{+23,8}$	0,1505	13,4
	Зимова	$\frac{-8 \dots +23}{+5,1}$	0,1047	
Ж	Літня	$\frac{+2 \dots +28}{+18,5}$	0,0197	53,6
	Зимова	$\frac{-7 \dots +24}{+5,9}$	0,0073	
К	Літня	$\frac{+8 \dots +29}{+20,0}$	0,0419	41,9
	Зимова	$\frac{-12 \dots +16}{+0,7}$	0,0124	
ПС	Літня	$\frac{+5 \dots +32}{+19,5}$	0,1075	32,7
	Зимова	$\frac{-8 \dots +22}{+3,6}$	0,0500	

На рис. 4.3 приведена графічна залежність впливу ступеня метаморфізму вугілля, вираженого показником  $V^{daf}$ , на величину енергії активації процесу окиснення в штабелях відкритого складу. Графічна залежність, представлена на рис. 4.3 описується рівнянням (4.7), коефіцієнт детермінації якої (залежно) дорівнює 95,78 %:

$$E_a = -0,3159(V^{daf})^2 + 17,863V^{daf} - 200,01. \quad (4.7)$$

Аналіз отриманої математичної і графічної залежностей свідчить, що максимальним значенням енергії активації процесу окиснення характеризується вугілля з  $V^{daf}=28,3$  %.

Отримане рівняння дозволяє розрахувати енергію активації процесу окиснення вугілля різного ступеня метаморфізму ( $V^{daf}=19,9-39,3\%$ ), що зберігається в штабелях відкритого складу в літній і зимовий час в інтервалі температур від  $-12$  до  $+33\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Представляє практичний інтерес на підставі рівняння (4.1) розрахувати граничний термін зберігання вугілля ( $\tau$ , діб) різної стадії метаморфізму в літній і зимовий час до їх переходу на стадію інтенсивного окиснення.

З цією метою в рівняння (4.1) були підставлені значення  $n$ ,  $k$  і  $d_0$ , що відповідають кожному конкретному вугіллю і обчислено значення  $\tau$ . Порівнюючи отримані (табл. 4.5) і регламентовані в ПТЕ [148] терміни зберігання, можна констатувати, що в літній і зимовий періоди, розраховані граничні терміни зберігання вугілля (крім  $\tau$  для вугілля марки «Ж» в літній час) менше нормативних.

Таблиця 4.5 – Граничний термін зберігання вугілля різних марок  
в зимовий і літній час

№	Марка	Значення показника ступеня окиснення вугілля, яке відповідає переходу від початкової стадії інтенсивного окиснення, $d_0$ (%)	Розрахований граничний термін (влітку/взимку) зберігання, $\tau$ , діб
1	Г	17,36	15/63
2	Ж	8,60	67/72
3	К	7,10	39/67
4	ПС	8,55	27/61

На рис. 4.4 наведені графічні залежності граничного терміну зберігання вугілля в літній і зимовий час від величини константи швидкості окиснення.

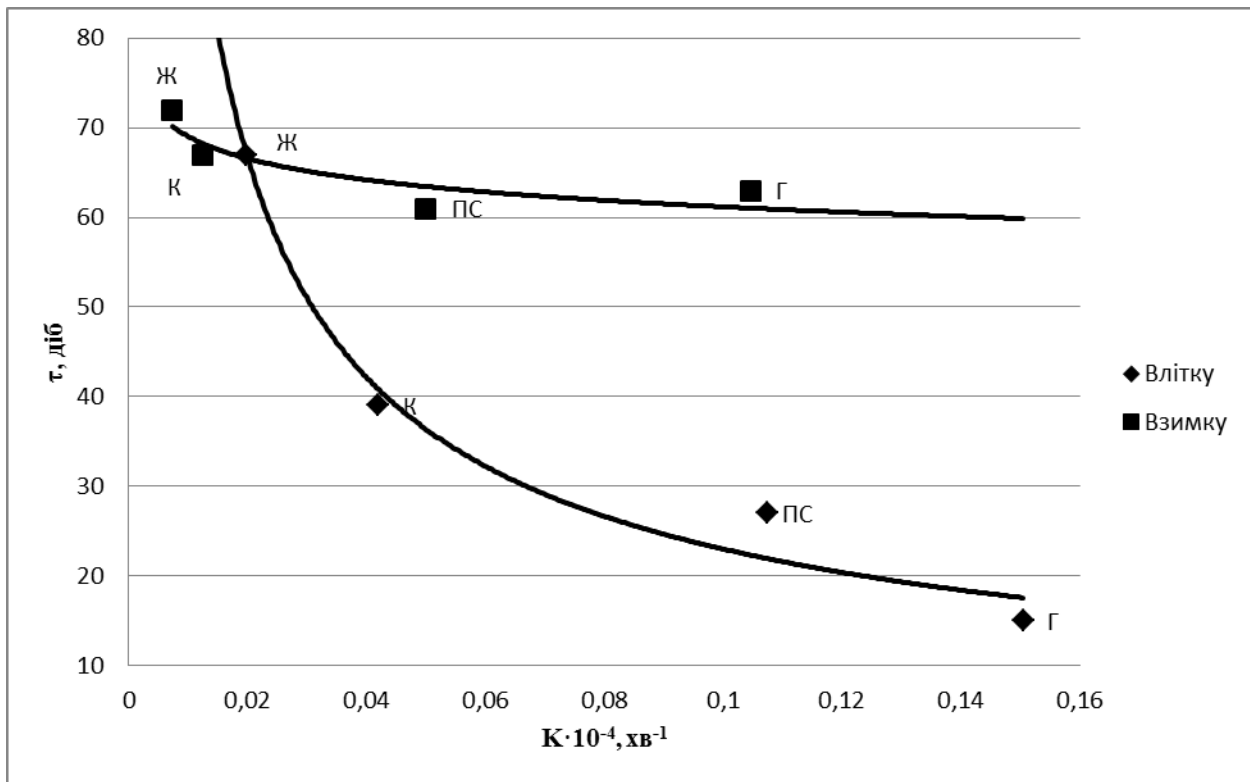


Рис. 4.4 Залежність граничного терміну зберігання вугілля ( $\tau$ ) в літній та зимовий час від величини константи швидкості окиснення ( $K$ )

Графічні залежності, представлені на рис. 4.4, описуються рівняннями (4.8) і (4.9), коефіцієнти детермінації яких (залежностей) рівні 94,09 і 77,85 % відповідно:

– літній час

$$\tau = 5,0127 \cdot (K \cdot 10^{-4})^{-0,661}, \quad (4.8)$$

– зимовий час

$$\tau = 54,203 \cdot (K \cdot 10^{-4})^{-0,052}. \quad (4.9)$$

Менше значення коефіцієнта детермінації рівняння, що описує залежність граничного терміну зберігання вугілля від величини константи швидкості окиснення в зимовий час відображає менший діапазон зміни граничного

терміну зберігання вугілля в цей період. Про це свідчить і менше значення ступеня в рівнянні (4.8) при величині  $K$ .

Виходячи з того, що як показано на рис. 4.2, величини  $K$  і  $V^{daf}$  конкретного вугілля взаємопов'язані, становить практичний інтерес оцінити залежність граничного терміну зберігання вугілля від ступеня метаморфізму.

На рис. 4.5 наведені графічні залежності граничного терміну зберігання вугілля в літній і зимовий час від ступеня метаморфізму, вираженого показником виходу летких речовин.

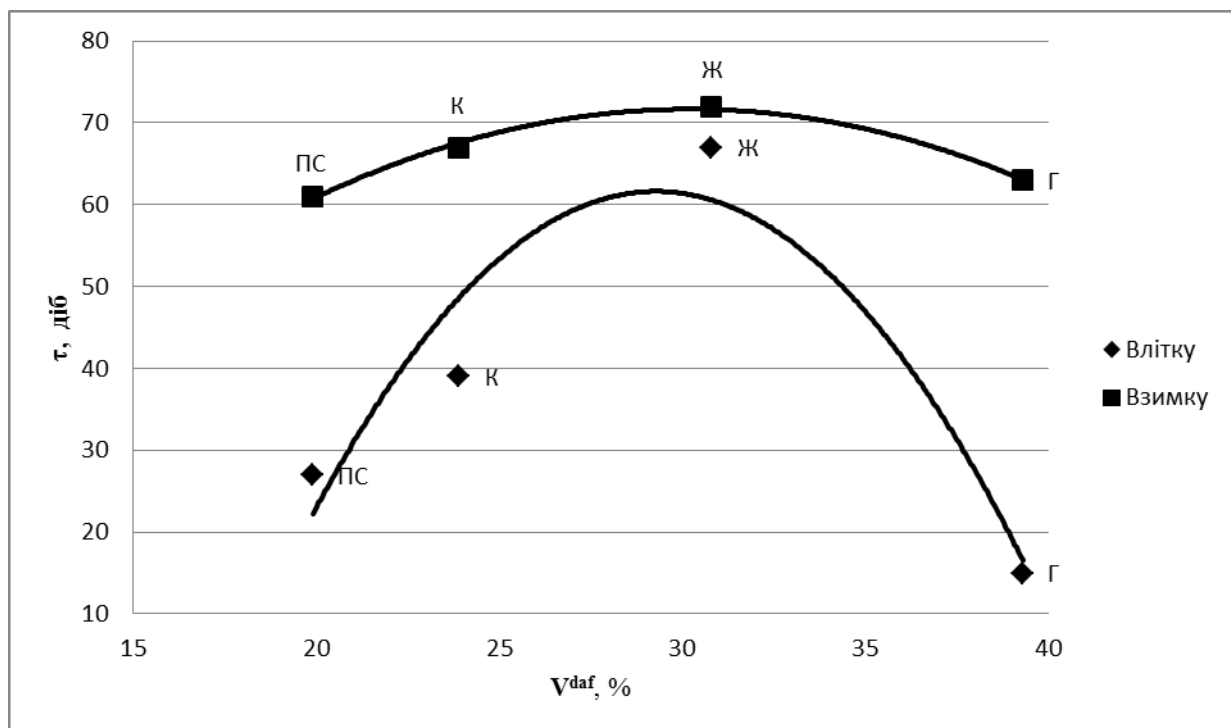


Рис. 4.5 Залежність граничного терміну зберігання вугілля ( $\tau$ ) в літній та зимовий час від ступеня метаморфізму вугілля ( $V^{daf}$ )

Графічні залежності, представлені на рис. 4.5, описуються рівняннями (4.10) і (4.11), коефіцієнти детермінації яких (залежностей) рівні 89,25 і 99,21 % відповідно:

— літній час

$$E_a = -0,4485(V^{daf})^2 + 26,263V^{daf} - 322,88, \quad (4.10)$$

– зимовий час

$$E_a = -0,1033(V^{daf})^2 + 6,2377V^{daf} - 22,51. \quad (4.11)$$

Отримані залежності (графіки на рис. 4.5 і рівняння 4.10, 4.11) дозволяють за даними значень виходу летких речовин розрахувати граничний термін зберігання конкретного вугілля, при досягненні якого швидкість його окиснення різко збільшується (перехід на стадію інтенсивного окиснення) з відповідним погіршенням технологічних властивостей.

Аналіз графічних залежностей на рис. 4.5 показує, що доцільно диференціювати граничні терміни зберігання вугілля в літній і зимовий час в залежності від величини виходу летких речовин на основі встановленої відмінності значення констант швидкості його окиснення.

## **4.2 Зміна пластично-в'язких властивостей вугілля в процесі окиснення**

Для вивчення динаміки зміни пластично-в'язких властивостей ( $Y$ , мм) вугілля протягом його тривалого зберігання в штабелях в природних умовах в літній і зимовий періоди були використані дані, наведені в табл. 4.2. При цьому, з метою зіставлення вугілля різних марок, що відрізняються абсолютними величинами товщини пластичного шару, ці зміни розраховувалися в відносних відсотках.

На рис. 4.6–4.7 наведені графічні залежності зміни спікливості (в відносних відсотках) вугілля різних марок протягом його зберігання.

Аналіз графічних залежностей, наведених на рис. 4.6–4.7, показав, що вони представляють собою криві, які помітно різняться для вугілля окремих

марок. Разом з тим для них характерно те, що зміна товщини пластичного шару в залежності від терміну зберігання проходить у 2 етапи. На першому етапі відбувається різке зниження спіклівості вугілля, причому як в літній, так і в зимовий періоди, після чого, на другому етапі, процес зниження спіклівості сповільнюється.

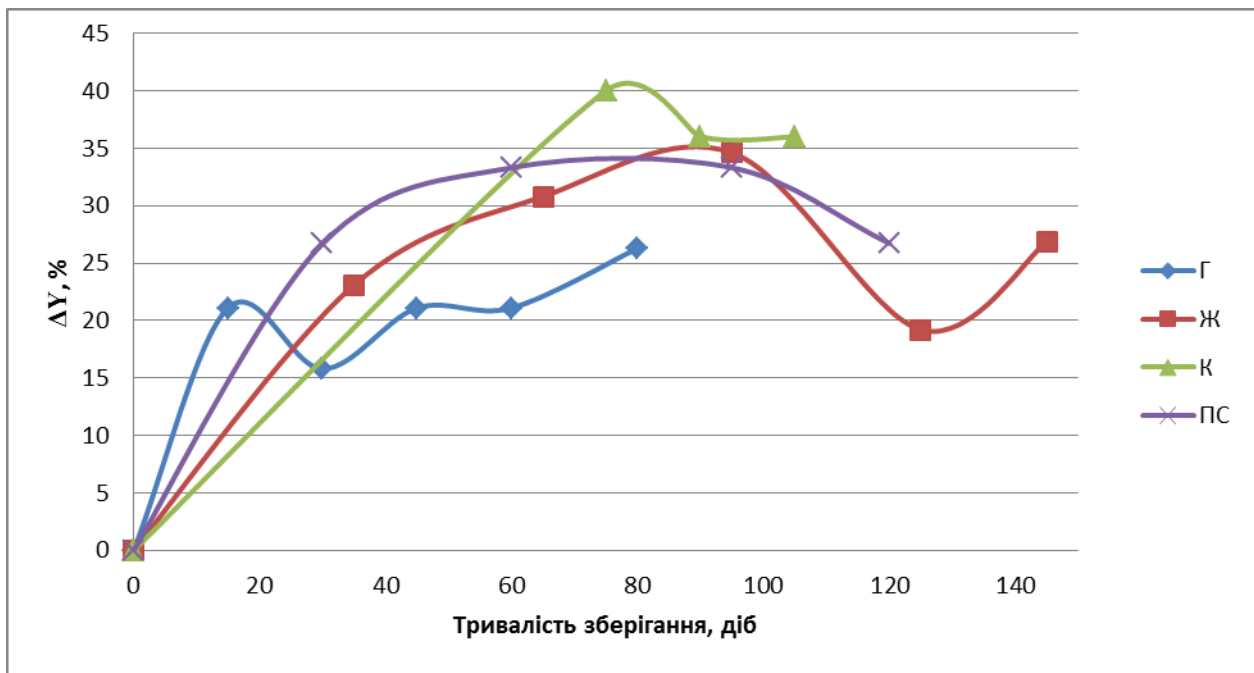


Рис. 4.6 Зміна товщини пластичного шару вугілля різних марок влітку в залежності від тривалості зберігання

Необхідно відзначити, що найбільш різке зниження максимальної плинності за Гізелером [73, 74, 250, 251] і дилатації за Одібер-Арну [252, 253] також відбувається саме на початковій стадії окиснення вугілля.

За даними роботи [24] зниження спіклівості на початкових стадіях окиснення пояснюється зміною поверхневих властивостей вугільних зерен під дією сорбованого кисню. В результаті цих змін погіршуються умови взаємодії вугільних зерен і продуктів їх деструкції в пластично-в'язкому стані.



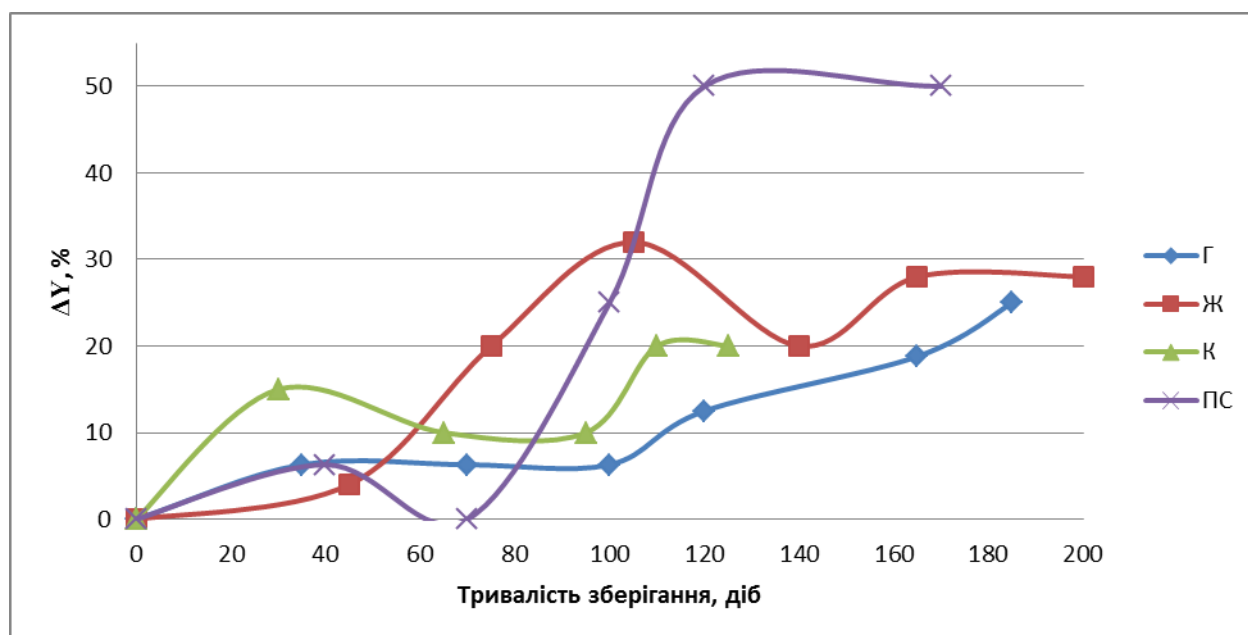


Рис. 4.7 Зміна товщини пластичного шару вугілля різних марок взимку в залежності від тривалості зберігання

Зміна поверхневих властивостей вугілля в результаті його окиснення було підтверджено методом флотації, ефективність якого залежить від властивостей поверхні частинок вугілля [24].

Флотацію проводили в апараті лабораторного типу, ємністю 2 дм<sup>3</sup> при співвідношенні в пульпі тверде:рідке, відповідно, 1:4.

Досліджували вугілля марки Ж розміром 0–1 мм, відібране в різні періоди його зберігання. Результати дослідів флотації (виходи концентрату і хвостів) наведені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Зміна флотуємості вугілля марки Ж при його окисненні

Тривалість зберігання, діб	Концентрат		Хвости	
	Вихід, %	$A^d$ , %	Вихід, %	$A^d$ , %
0	87,72	6,5	12,28	69,7
45	80,96	6,8	19,04	47,8
90	72,30	5,3	27,70	39,8
120	63,54	5,5	36,46	29,9
150	61,14	4,7	38,06	30,4

З даних табл. 4.6 можна побачити, що зі збільшенням тривалості зберігання вугілля зменшується вихід концентрату, при близькій зольності, і збільшується вихід хвостів при одночасному зниженні в них зольності.

Це підтверджує те, що при окисненні поверхня вугільних частинок набуває гідрофобні властивості, в зв'язку з чим зменшується крайовий кут змочування і погіршується флотуємість вугільних частинок.

Різке зниження величини «у» на I етапі пояснюється також тим, що у початковій стадії окиснення відбувається автоприскорення даного процесу, обумовлене накопиченням гідроперекисів [33, 254–259].

Протягом II етапу, відбувається подальше поступове окиснення вугілля з поетапним проникненням реакційної зони вглиб зерна [21, 23, 260], проте внаслідок того факту, що утворення пластичної маси є не поверхневим, як переважно окиснення [142, 261], а об'ємним процесом [262], зниження товщини пластичного шару відбувається не настільки помітно.

З огляду на викладене, необхідно щоб зберігання вугілля в межах допустимого терміну не приводило до поширення процесу окиснення вглиб вугільних зерен, в результаті чого відбувалося б розтріскування і оголення нової поверхні і відповідно, підвищення ступеня окиснення, тобто граничні терміни зберігання не повинні перевищувати тимчасове перебування вугілля на I етапі.

Що стосується уповільнення швидкості зниження спікливості і деякого її коливання на II етапі, то це можна віднести до існуючої похибки при відборі проб з великих штабелів.

У табл. 4.7 наведені значення зниження товщини пластичного шару вугілля на I етапі ( $\Delta Y_1$ ), відповідний цьому період зберігання, а також середні значення швидкості зниження товщини пластичного шару в залежності від тривалості зберігання вугілля.

Дані табл. 4.7 показують, що значення  $\Delta Y_1$ , відповідні їм періоди зберігання, а також середні значення швидкості зниження  $\Delta Y_1$  значно відрізняються для різних марок вугілля, що є додатковою підставою для більш

глибокої, ніж прийнято в даний час, диференціації терміну його зберігання на відкритих складах [148] .

Таблиця 4.7 – Зміна спікливості вугілля в залежності від терміну зберігання

Марка	Закладка	$\Delta Y_1$ , %	Термін зберігання, $\tau$ , діб	$\Delta Y_1/\tau$ , %, діб
Г	Літня	21,1	15	1,41
	Зимова	6,3	35	0,18
Ж	Літня	34,6	95	0,36
	Зимова	32,0	105	0,31
К	Літня	40,0	75	0,53
	Зимова	15,0	84 <sup>1</sup>	0,18
ПС	Літня	26,7	30	0,89
	Зимова	6,3	40	0,16

На рис. 4.8 наведені графічні залежності  $\Delta Y_1$  вугілля в літній і зимовий час в залежності від ступеня метаморфізму, вираженого показником виходу летких речовин.

Графічні залежності, наведені на рис. 4.8, описуються рівняннями (4.12) і (4.13), коефіцієнти детермінації яких дорівнюють 86,01 і 90,73 % відповідно:

– для літнього часу

$$\Delta Y_1 = -0,1432(V^{daf})^2 + 8,0479V^{daf} - 74,66, \quad (4.12)$$

– для зимового часу

$$\Delta Y_1 = -0,2491(V^{daf})^2 + 14,913V^{daf} - 194,29. \quad (4.13)$$

<sup>1</sup>Розраховано за рівнянням (4.13)

Наведені графічні і математичні залежності мають максимум, розташований в області значень виходу летких речовин, рівних 28,1–29,9 %.

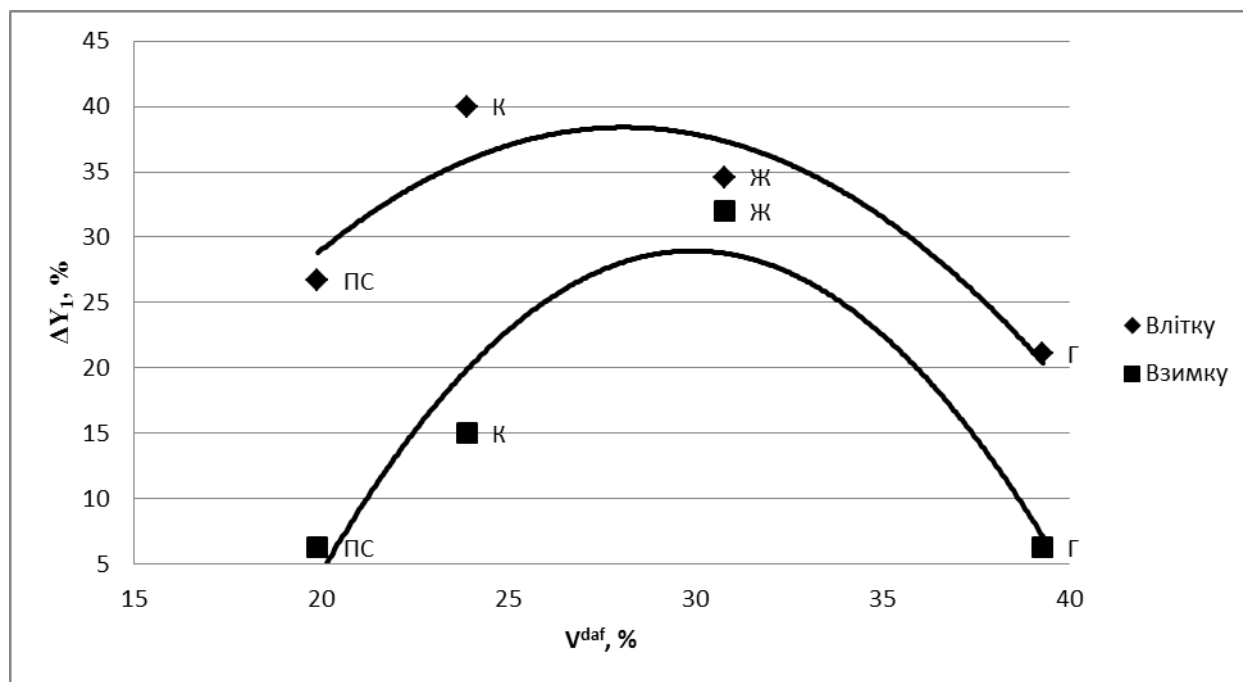


Рис. 4.8 Залежність  $\Delta Y_I$  вугілля від виходу летких речовин влітку і взимку

Виходячи з отриманих графічних і математичних залежностей можна зробити висновок про те, що в літній час значення  $\Delta Y_I$  вугілля різних марок вище, ніж в зимовий.

Пояснення цьому можна знайти в результатах робіт [33, 256], в яких вивчалася зміна вмісту перекисних груп в процесі окиснення вугілля. Отримані кінетичні криві зміни вмісту пероксидів в залежності від температури окиснення вказують на збільшення швидкості утворення пероксидів з підвищенням температури окиснення.

Крім того, в роботі [263] встановлено, що зниження плинності вугільної пластичної маси тим більше, чим вище температура попереднього окиснення вугілля.

Необхідно відзначити, що значення  $\Delta Y_I$  вугілля деяких марок в абсолютних одиницях (мм) досягають помітних величин, проте чи призводить дане зниження товщини пластичного шару до істотного погіршення фізико-

механічних властивостей одержуваного коксу, має стати питанням для подальшого вивчення.

На рис. 4.9 наведені графічні залежності періоду досягнення  $\Delta Y_I$  вугілля в літній і зимовий час від виходу летких речовин.

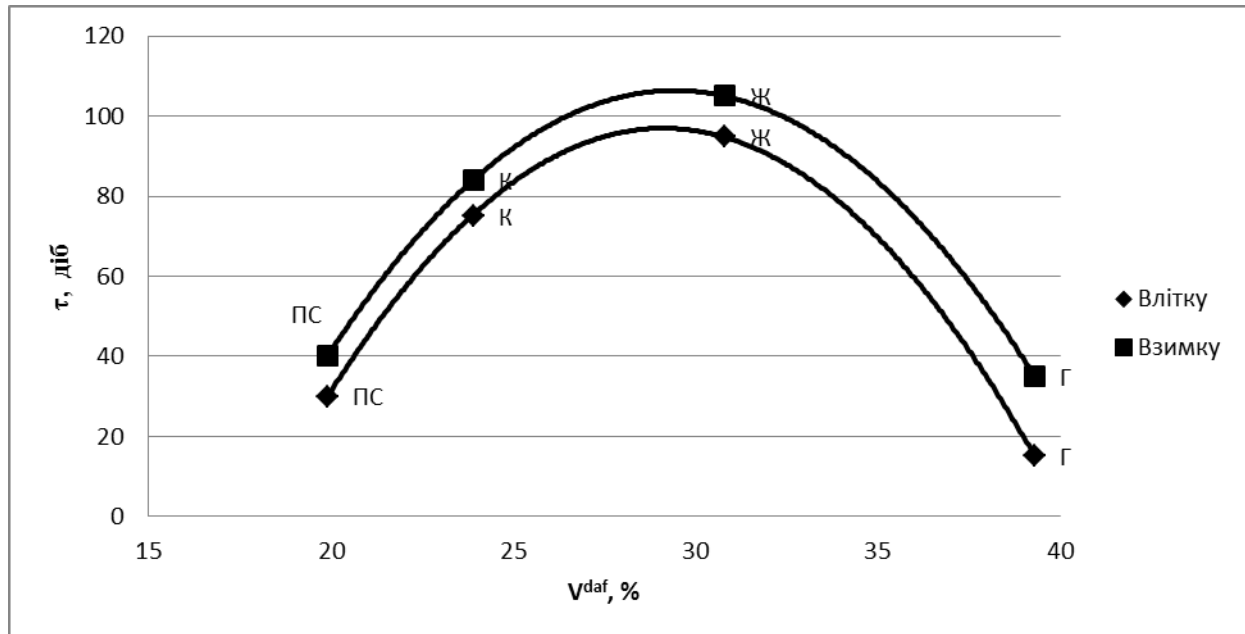


Рис. 4.9 Залежність періоду досягнення  $\Delta Y_I$  вугілля від виходу летких речовин в літній і зимовий час

Графічні залежності, представлені на рис. 4.9, описуються рівняннями (4.14) і (4.15), коефіцієнти детермінації яких дорівнюють 99,99 і 100,00 відповідно:

$$\tau = -0,7901(V^{daf})^2 + 46,014V^{daf} - 573,01, \quad (4.14)$$

$$\tau = -0,7319(V^{daf})^2 + 43,07V^{daf} - 527,26. \quad (4.15)$$

Наведені графічні і математичні залежності мають максимум, розташований в області 29,1–29,4 %.

Рівняння (4.14) і (4.15) дозволяють зробити висновок про помітний вплив ступеня метаморфізму вугілля на величину  $\Delta Y_I$ , як в літній, так і в зимовий час.

Період досягнення  $\Delta Y_I$  необхідно розглядати як один з можливих критеріїв встановлення науково-обґрунтованих граничних термінів зберігання вугілля в штабелях відкритого складу вугілля, поряд з результатами дослідження кінетики процесу окиснення, а також результатами коксування вугільних шихт, що містять вугілля різного ступеня окиснення.

На рис. 4.10 наведені графічні залежності швидкості досягнення  $\Delta Y_I$  вугілля від виходу летких речовин в літній і зимовий час.

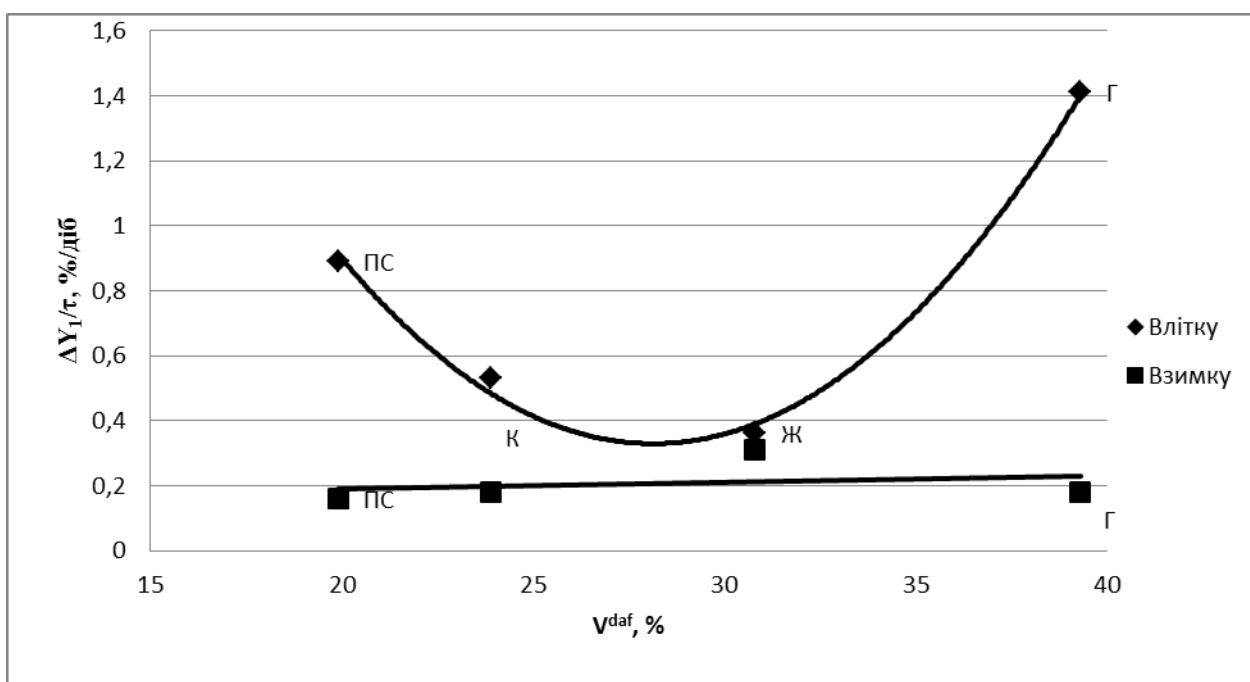


Рис. 4.10 Залежність швидкості досягнення  $\Delta Y_I$  вугілля від виходу летких речовин в літній і зимовий час

Форма графічних залежностей швидкості досягнення  $\Delta Y_I$  в літній і зимовий час свідчить про потужний вплив температури на швидкість зниження спікливості вугілля. У зимовий час швидкість досягнення  $\Delta Y_I$  настільки мала, що практично не залежить від ступеня метаморфізму.

З огляду на викладене, вважаємо за доцільне при визначенні граничних термінів зберігання вугілля враховувати температуру вугілля в штабелі. Внаслідок того, що швидкість досягнення  $\Delta Y_I$  в зимовий час практично не

змінюється зі ступенем метаморфізму, математичний опис розроблявся тільки для літнього часу (4.16), коефіцієнт детермінації склав 99,43 %.

$$\frac{\Delta Y_1}{\tau} = 0,0086(V^{daf})^2 - 0,4843V^{daf} - 7,1418. \quad (4.16)$$

Наведені графічна і математична залежності мають максимум, розташований в області 28,2 %.

Форма кривих, а також наявність екстремуму в області вугілля середньої стадії метаморфізму додатково підтверджує різний механізм окиснення вугілля різних стадій метаморфізму [264, 265].

Слід зазначити, що при встановленні граничних термінів зберігання вугілля необхідно враховувати, що зміна спікливості, виражена величиною товщини пластичного шару «Y», не може в достатній мірі прогнозувати зміну якості коксу, одержуваного з шихти за участю даного вугілля [266].

Згідно висунутої автором роботи [266] гіпотези: «при підборі вугільних шихт потрібно прагнути до того, щоб вугільна суміш утворила достатню кількість плавких речовин, причому якість її повинна бути такою, щоб в період пластичності створювався оптимальний тиск розпору, що сприяє отриманню коксової речовини щільної структури».

Отже, зміну спікливості при зберіганні вугілля можна розглядати лише як один з факторів, який може привести до зміни його коксівності і зміни механічної міцності одержуваного доменного коксу.

#### **4.3 Зміна коксівності вугілля в процесі окиснення**

У табл. 4.8 наведені склади досліджених вугільних шихт, в які вводили вугілля різного ступеня окиснення. Так, в шихті (варіант 1) вугільним компонентом зі змінним ступенем окиснення був концентрат марки «Г», в шихті (варіант 4) концентрат марки «ПС». Шихти (варіант 2 і 3) мали один

вугільний компонент з різним ступенем окиснення, відповідно вугілля марок «Ж» і «К».

Таблиця 4.8 – Марочний та компонентний склад вугільних шихт

Марка	Вміст компонентів в шихті, %			
	Варіант 1	Варіант 2	Варіант 3	Варіант 4
Г	40	0	0	0
Ж	30	100	0	50
К	0	0	100	0
ПС	30	0	0	50

У табл. 4.9 наведено вихідні технологічні властивості зазначених вугільних шихт в літній і зимовий час, до яких входили показники технічного і пластометричні аналізів, а також ступеня їх окиснення.

Аналізуючи наведені в табл. 4.9 дані, можна констатувати, що рівень технологічних властивостей шихти кожного варіанту при закладці їх в штабеля в літній і зимовий час був практично ідентичний, що дозволяє зіставляти зміну їх властивостей і отриманого з них коксу в процесі окиснення.

При зберіганні через певні проміжки часу проводився відбір проб вугілля, після чого, складалися вугільні шихти з його участю відповідно до табл. 4.9, які в подальшому коксували методом ящикового коксування з подальшою оцінкою показників механічної міцності ( $I_{40}$  і  $I_{10}$ ) одержуваного коксу.

У табл. 4.10 представлені дані механічної міцності коксів, отриманих з шихти варіантів 1–4, складених в літній і зимовий час, в яких бере участь вугілля різного ступеня окиснення. При цьому, з метою зіставлення вугілля різних марок, що відрізняються абсолютними величинами коксівності, така зміна розраховувалася в відносних відсотках.

При зберіганні через певні проміжки часу проводився відбір проб вугілля, після чого, складалися вугільні шихти з його участю відповідно до табл. 4.9, які в подальшому коксували методом ящикового коксування з подальшою оцінкою показників механічної міцності ( $I_{40}$  і  $I_{10}$ ) одержуваного коксу.



Таблиця 4.9 – Технологічні характеристики вугільних шихт

Варіант шихти	Закладка	Технічний аналіз (усереднені дані), %			Пластометричні показники, мм		Ступінь окиснення, %
		$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	x	y	
1	Літня	8,0	2,70	30,9	28	20	2,0
	Зимова				25	19	2,0
2	Літня	7,7	2,70	30,8	20	26	1,4
	Зимова				22	25	1,4
3	Літня	9,0	2,70	23,9	13	25	1,2
	Зимова				13	20	1,2
4	Літня	7,9	2,40	25,4	18	21	1,4
	Зимова				18	21	1,4

У табл. 4.10 наведені дані механічної міцності коксів, отриманих з шихти варіантів 1–4, складених в літній і зимовий час, в яких використовувалося вугілля різного ступеня окиснення.

При цьому, з метою зіставлення вугілля різних марок, що відрізняється абсолютними величинами коксівності, така зміна розраховувалася у відносних процентах. Аналізую дані табл. 4.10 можна прийти до висновку, що вугілля марок Г, К і ПС протягом його зберігання в природних умовах втрачає коксівність, що виражається в зниженні механічної міцності одержуваного з нього коксу, а жирне вугілля на досить тривалому проміжку часу (до 200 діб) свою коксівність не тільки не знижує, а й покращує.

Дані табл. 4.10 свідчать, що окиснення вугілля більше позначається на зміні стирання за показником  $I_{10}$  одержуваного коксу, ніж його подрібнюваності за показником  $I_{40}$ .

Наприклад, під час коксування вугілля марки «К», що зберігалось на складі 105 діб в літній період, дробимість отриманого з нього коксу знизилася на 9,1 % відн., в той час як стираність – на 48,7 %.

З огляду на це, становить інтерес проаналізувати протягом якого періоду відбувається збільшення стираності коксу, отриманого з частково окисненого вугілля марок Г, К і ПС, на 5, 10, 15 і 20 % відн. (табл. 4.11).

Дані табл. 4.11 свідчать, що газове і пісне спікливе вугілля вже після 10–12 діб зберігання на складі сприяє збільшенню стирання, одержуваного з них коксу на 5 % відн.

Згідно використаної методики оцінки механічної міцності коксу, розбіжності між двома паралельними визначеннями не повинні перевищувати для  $I_{40}$  2,0 %, а для  $I_{10}$  0,5 % абс.

З урахуванням того факту, що значення механічної міцності коксу, отриманого з шихт з участю неокисненого вугілля, коливаються в широкому інтервалі, значущу зміну показників  $I_{40}$  і  $I_{10}$  оцінювали, виходячи з їх середніх значень.

Таблиця 4.10 – Динаміка змінення механічної міцності коксу

Марка, закладка	Термін зберігання, днів	Механічна міцність, %		Зміна механічної міцності, % відн.	
		$I_{40}$	$I_{10}$	$I_{40}$	$I_{10}$
Г, літня	0	39,3	9,5	0	0
	15	37,0	10,1	-5,9	+6,3
	60	36,5	10,3	-7,1	+8,4
	80	35,1	11,5	-10,7	+21,1
Г, зимова	0	43,9	9,5	0	0
	35	41,2	10,1	-6,2	+6,3
	70	40,9	10,2	-6,8	+7,4
	100	36,0	10,3	-18,0	+8,4
	120	31,5	11,3	-28,2	+19,0
	165	30,3	12,3	-31,0	+29,5
	185	28,0	13,3	-36,2	+40,0
	0	60,6	13,6	0	0
	35	62,5	13,1	+3,1	-3,7
	65	64,6	12,6	+6,6	-7,4
Ж, літня	95	66,3	10,9	+9,4	-19,9
	125	67,8	10,2	+11,9	-25,0
	145	69,2	9,8	+14,2	-27,9
	0	66,7	14,6	0	0
Ж, зимова	45	66,7	14,4	0	-1,4
	75	67,8	12,9	+1,6	-11,6
	105	68,5	12,7	+2,7	-13,0
	140	69,9	12,2	+4,8	-16,4
	165	69,9	12,2	+4,8	-16,4
	200	69,9	11,9	+4,8	-18,5

К, літня	0	72,4	7,8	0	0
	60	71,4	7,9	-1,4	+1,3
	75	70,4	7,9	-2,8	+1,3
	90	69,8	8,4	-3,6	+7,7
	105	65,8	11,6	-9,1	+48,7
	0	72,4	7,7	0	0
К, зимова	30	71,8	7,9	-0,8	+2,6
	95	71,0	8,0	-1,9	+3,9
	110	69,0	10,8	-4,7	+40,3
	125	67,6	10,8	-6,6	+40,3
	0	67,1	8,7	0	0
	15	64,6	9,4	-3,7	+7,5
ПС, літня	30	54,2	10,1	-19,2	+16,1
	60	51,2	15,4	-23,7	+77,0
	90	46,4	19,4	-30,8	+123,0
	120	32,5	43,2	-51,6	+396,6
	0	67,1	8,6	0	0
	40	62,5	9,9	-6,9	+15,1
ПС, зимова	70	59,0	10,1	-12,1	+17,4
	100	53,1	18,0	-20,9	+109,3
	120	35,6	49,1	-46,9	+470,9
	170	18,3	57,3	-72,7	+566,3

Таблиця 4.11 – Термін досягнення 5, 10, 15 і 20 % відн.  
збільшення показника  $I_{10}$

Марка	Закладка	Збільшення показника $I_{10}$ (діб)			
		5	10	15	20
Г	Літня	12	63	70	78
	Зимова	28	103	113	124
К	Літня	84	91	93	95
	Зимова	96	98	100	102
ПС	Літня	10	19	28	32
	Зимова	13	27	40	71

При середньому значенні (для вихідних шихт)  $I_{40}$  – 61,2 %, значуща зміна склала 3 % відн., а при  $I_{10}$  – 10,0 %, значуща зміна склала 5 % відн.

Виходячи з викладеного, в табл. 4.12 наведені значення граничних термінів зберігання вугілля, після яких, при використанні цього вугілля в шихті для коксування, зміна якості коксу за показниками  $I_{40}$  і  $I_{10}$  перевищує допустиму похибку їх визначення.

Таблиця 4.12 – Граничний термін зберігання вугілля

Марка	Закладка	Граничний термін зберігання вугілля, обумовлений погіршенням механічної міцності коксу за показниками, %	
		$I_{40}$	$I_{10}$
Г	Літня	10	10
	Зимова	20	30
Ж	Літня	145	145
	Зимова	200	200
К	Літня	80	85
	Зимова	100	95
ПС	Літня	15	10
	Зимова	20	15

Дані табл. 4.12 вказують, що значення граничного терміну зберігання вугілля, обумовлені погіршенням механічної міцності одержуваного з шихт з його участю коксу, значно різняться, що служить підставою для більш глибокої, ніж прийнято в даний час, диференціації терміну його зберігання на відкритих складах [148].

Варто відзначити, що значення граничного терміну зберігання вугілля марок Г, К і ПС практично збігаються з періодом його зберігання, при якому відбувається 5 % погіршення стирання одержуваного з нього коксу (табл. 4.11 і 4.12).

На рис. 4.11 та 4.12 наведені графічні залежності граничних термінів зберігання вугілля в літній і зимовий час в залежності від ступеня метаморфізму, вираженого показником виходу летких речовин.

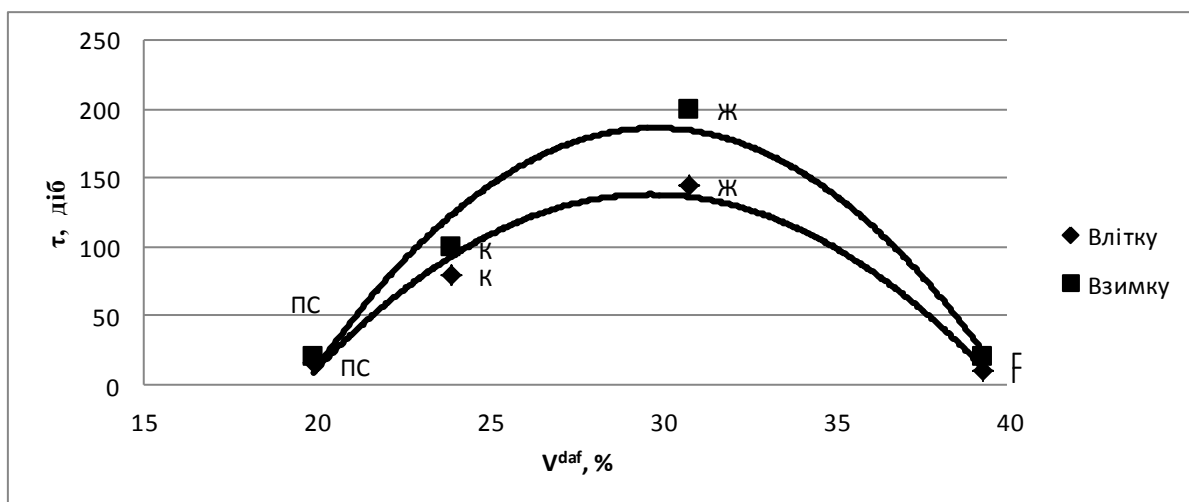


Рис. 4.11 Залежність граничного терміну зберігання вугілля (з врахуванням його коксуємості за показником  $I_{40}$ ) від виходу летких речовин

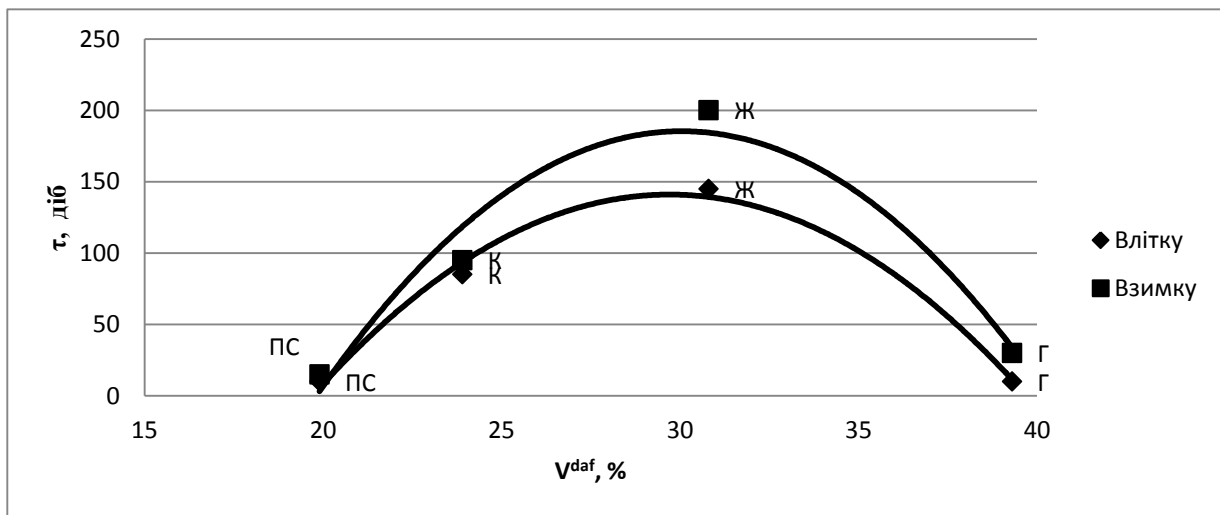


Рис. 4.12 Залежність граничного терміну зберігання вугілля (з врахуванням його коксівності за показником  $I_{10}$ ) від виходу летких речовин

Графічні залежності, представлені на рис. 4.11–4.12, описуються рівняннями (4.17)–(4.20), коефіцієнти детермінації яких (залежностей) рівні: 97,63; 99,01; 95,83 і 95,52 %:

– літній час

$$\tau, \text{діб}(I_{40}) = -1,3583(V^{daf})^2 + 80,599V^{daf} - 1057,5, \quad (4.17)$$

$$\tau, \text{діб}(I_{40}) = -1,4073(V^{daf})^2 + 83,607V^{daf} - 1100,8, \quad (4.18)$$

– зимовий час

$$\tau, \text{діб}(I_{40}) = -1,8089(V^{daf})^2 + 107,88V^{daf} - 1422,1, \quad (4.19)$$

$$\tau, \text{діб}(I_{40}) = -1,7691(V^{daf})^2 + 106,32V^{daf} - 1411,9. \quad (4.20)$$

Наведені графічні і математичні залежності мають максимум, розташований в області 29,7–30,1 %.

Форма кривих на рис. 4.11 та 4.12, а також наявність екстремуму в черговий раз підтверджує різний механізм окиснення мало-, середньо і високометаморфізованого вугілля [264, 267].

Цікавим є зіставити зазначені вище дані щодо зміни коксівності вугілля різних марок при його природному зберіганні в штабелях відкритого складу в літніх і зимових умовах з результатами подібних досліджень, проведеними іншими авторами.

В роботі [268] наведені дані по зберіганню вугілля Ганнібал протягом 6 місяців у вигляді штабеля ємністю кілька десятків тонн, який був закладений на ґрунті дослідницької станції «Марієно» (Франція). Коксування вугілля Ганнібал різного періоду зберігання виконувалося в 400-кг печі.

У табл. 4.13 наведені дані щодо зміни властивостей дослідженого вугілля і отриманого з нього коксу при його зберіганні в штабелі відкритого складу вугілля.

Результати дослідження, представлені в табл. 4.12 і 4.13, незважаючи на те, що оцінка механічної міцності коксу проводилася різними методами, в принципі, узгоджуються між собою.

Таблиця 4.13 – Зміна властивостей вугілля та отриманого з нього коксу

Вугілля	$V_{daf}$ , %	Показники, %	Термін зберігання, місяці				
			Початок зберігання	1	2	3	6
Ганнібал	21,0	$b^1$	+40	+36	+30	+24	+5
		$M_{40}$	83,8	84,2	84,4	84,2	82,5
		$M_{10}$	7,7	7,5	7,5	7,7	8,4

Так, зміна якості коксу, отриманого з вугілля Ганнібал, що характеризується виходом летких речовин на рівні 21,0 %, відбувається після 3

<sup>1</sup> Максимальне розширення, що визначається за методом Одібер-Арну [269]



місяців (90 діб) його зберігання, що узгоджується із середнім граничним терміном зберігання вугілля марки К для літнього і зимового часу.

Стабільність якості коксу, одержуваного з жирного вугілля різного ступеня окиснення, підтверджується результатами роботи [68], в якій наведено дані спільного коксування вугілля шахти «Ювілейна» (марка Ж) Байдаєвського родовища різного ступеня окиснення з вугіллям шахти «Фізкультурник» (марка К2). У табл. 4.14 наведені дані за якістю вугілля шахти «Ювілейна» різного ступеня окиснення і вугілля шахти «Фізкультурник», а в табл. 4.15 якість вугільних шихт з цього вугілля і отриманого коксу.

Аналіз результатів коксування показує, що при окисненні жирного вугілля механічна міцність коксу, отриманого з шихти з його участю, починає погіршуватися лише при зниженні спікливості від 25,5 до 16 мм, тобто на 37,3 %.

Окиснення призводить до зниження вмісту вуглецю від 85,7 до 84,3 % і водню від 5,9 до 5,6 %; зростання вмісту кисню від 4,6 до 6,6 % і вмісту гідроксилів від 27,86 до 57,81 мекв, і до зниження виходу флотаційного концентрату від 87,5 до 68,0 %.

В роботі [269] під наглядом перебував штабель кузнецького вугілля Осинівського родовища, закладений в зимовий період. Штабель мав нижню частину розміром 110×22 м і висоту 10 м.

Вплив тривалості зберігання вугілля на зміну його коксівності встановлювали за допомогою промислового коксування в 3–4 паралельних серіях печей. Загальна кількість проби вугілля становило 600–900 т.

У табл. 4.16 наведено зміни якості вугілля при зберіганні в штабелі і одержуваного з нього коксу в зимовий період.

Доведено, що кокс, отриманий з цього ж вугілля при його зберіганні протягом 190 діб, дещо поліпшив свої механічні властивості: залишок в барабані виріс з 306 до 319 кг, кількість класу 0–10 мм в підбарабанному провалі знизилося з 36 до 32 кг; засміченість зменшилася з 2,5 до 1,7 %.

Таблиця 4.14 – Показники якості вугільних концентратів різного ступеня окиснення

Найменування проби	Технічний аналіз, %			Петрографічний склад, %					Товщи на пластичного шару, мм	Елементний склад, %					Вміст гідроксидів мг/екв	Вихід флотаційного концентрату, %
	А <sup>d</sup>		S <sup>d</sup> <sub>t</sub>	V <sup>daf</sup>	V <sub>t</sub>	S <sub>v</sub>	I	L		ΣOK	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	O <sup>daf</sup>		
	A <sup>d</sup>	S <sup>d</sup> <sub>t</sub>	V <sup>daf</sup>	V <sub>t</sub>	S <sub>v</sub>	I	L	ΣOK								
Пл. 26а Байдаєвського родовища																
Шахта «Ювілейна», бремсберг №6	8,5	0,53	38,4	86	4	7	3	10	25,5	85,7	5,9	3,3	4,57	27,86	87,5	
Конвейєрний штрек лави №3	7,9	0,55	38,6	88	3	7	2	9	24,5	85,3	5,9	3,2	5,05	34,04	83,5	
Лава №1, проба №1	7,9	0,41	38,3	86	4	8	2	11	23	84,9	5,9	3,2	5,59	35,29	79,5	
Лава №1, проба №2	5,1	0,46	37,9	87	3	7	3	9	21	84,5	5,9	3,2	5,94	55,33	76,5	
Лава №1, проба №3	7,8	0,51	35,5	88	4	6	2	9	16	84,3	5,6	3,0	6,59	57,81	68,0	
Присадка																
Шахта «Фізкультурник» марка К <sub>2</sub>	9,1	0,73	19,1	70	4	26	-	29	13	-	-	-	-	-	-	

Таблиця 4.15 – Показники якості вугільних шихт різного ступеня окиснення

№	Найменування проби	Технічний аналіз, %			Петрографічний склад, %					Товщина пластичного шару, мм	Механічна міцність за Сундгренном, кг	
		$A^d$	$S^d_t$	$V^{daf}$	$V_t$	$S_v$	$I$	$L$	$\Sigma OK$		залишок	$< 10$ мм
1	Ш. Ювілейна, бремсберг №6 60 % + Ш. Фізкультурник, марка К <sub>2</sub> 40 %	8,7	0,61	30,7	80	4	15	2	18	20,5	316	48
2	Ш. Ювілейна, лава № 3 60 % + Ш. Фізкультурник, марка К <sub>2</sub> 40 %	8,4	0,62	30,8	81	3	15	1	17	20	317	54
3	Ш. Ювілейна, лава № 1 проба № 1 60 % + Ш. Фізкультурник, марка К <sub>2</sub> 40 %	8,4	0,54	30,6	80	4	15	1	18	19,0	316	52
4	Ш. Ювілейна, лава № 1 проба № 2 60 % + Ш. Фізкультурник, марка К <sub>2</sub> 40 %	6,7	0,57	30,4	80	3	15	2	17	17,8	316	50
5	Ш. Ювілейна, лава № 1 проба № 3 60 % + Ш. Фізкультурник, марка К <sub>2</sub> 40 %	8,3	0,60	28,9	81	4	14	1	17	14,8	277	73

Таблиця 4.16 – Зміна якості вугілля при зберіганні в штабелях  
та отриманого з нього коксу

Показники	Зимовий час, діб			
	0	70	150	190
Вугілля				
$A^d$ , %	8,3	8,3	8,5	7,9
$S_t^d$ , %	0,61	0,67	0,62	–
$V^d$ , %	28,3	28,6	27,5	28,1
$Y$ , мм	35	34	32	31
Кокс				
$A^d$ , %	10,7	11,2	11,6	11,3
$S_t^d$ , %	0,65	0,64	–	–
Засміченість (вміст класу 0–25 мм), %	2,5	2,4	1,4	1,7
Залишок в барабані, кг	306	305	320	319
Кількість класу 0–10 мм у підбарабанному провалі, кг	36	34	38	32

Доведено, що кокс, отриманий з цього ж вугілля при його зберіганні протягом 190 діб, дещо поліпшив свої механічні властивості: залишок в барабані виріс з 306 до 319 кг, кількість класу 0–10 мм в підбарабанному провалі знизилася з 36 до 32 кг; засміченість зменшилася з 2,5 до 1,7 %.

Виходячи з викладеного, можна констатувати, що результати дослідження щодо встановлення граничного терміну зберігання кузнецького жирного вугілля Осинівського родовища в зимовий період (190 діб) [270] практично повністю збігаються з результатами, отриманими для донецького жирного вугілля (200 діб), наведеними в табл. 4.12.

Зміна якості коксу при коксуванні частково окисненого вугілля різного ступеня метаморфізму можна пояснити, виходячи з таких положень.

Згідно [271] поверхневий шар окремих вугільних зерен характеризується локальною концентрацією вільних макрорадикалів, реалізація активності яких в присутності кисню навіть при низьких температурах призводить до утворення розгалужених і зшитих киснем структур (наприклад, для

малометаморфізованого вугілля), або до утворення стабільних перекисів (вугілля середньої стадії метаморфізму).

При зберіганні вугілля процеси розгалуження та зшивання макроструктур під дією кисню повітря поглиблюються, в результаті чого на поверхні вугільних зерен утворюється шар термостійкої структури, що перешкоджає деформації вугільного зерна і його пластифікації.

В результаті цього, знижується плинність пластичної маси і погіршується міцність спікання залишкового матеріалу вугільних зерен.

Внаслідок того, що низько- і високометаморфізоване вугілля при нагріванні утворює невелику кількість пластичної маси, за рахунок утворення на поверхні його зерен значного шару зшитої структури, воно може частково втратити здатність спікатися, аж до повної втрати спіклivosti. Процес утворення пластичної маси локалізується всередині кожного зерна окремо, внаслідок чого, спікання розрізнених зерен вугілля і утворення міцного коксу не відбувається.

При нагріванні добrespікливого вугілля всередині вугільного зерна утворюється значна кількість рідкорухомих продуктів, які проривають окиснений поверхневий шар зерна і впливають на поверхню. В даному випадку негативний вплив поверхневого шару зшитою структури буде значно зменшено. Крім того, перебування в пластичній масі залишкових термостійких фрагментів вугільних зерен призведе до збільшення її в'язкості і, як наслідок, зростання тиску розпирання і поліпшенню міцностних властивостей коксу.

За даними роботи [268] поліпшення якості коксу при помірному окисненні жирного вугілля може відбуватися внаслідок збільшення його тиску розпирання.

З урахуванням викладеного експериментально доводилися і обґрунтовувалися причини збільшення тиску розпирання жирного вугілля в процесі його окиснення.

Жирне вугілля шахти ім. Засядька (Донбас), подрібнене до вмісту 100 % класу менше 3 мм, окиснювали в сушильній шафі за температурою 60 °С в умовах вільного доступу кисню повітря.

Температура окиснення, що дорівнює 60 °С, була прийнята з урахуванням матеріалів, наведених в розділі 1 монографії.

В ході виконання експерименту вугілля постійно перемішували для забезпечення рівномірності окиснення. Через певні проміжки часу від вугілля відбирали пробу для визначення показника окиснення ( $\Delta t$ ). Якщо величина  $\Delta t$  змінювалася на 2–3 °С від вугілля відбирали пробу на технічний, петрографічний, елементний і пластометричний аналізи, а також для визначення дійсної густини, тиску розпирання, спікливої здатності за Рогу, індексу вільного спучування, дилатації за Одібер-Арну і пластично-в'язких властивостей за Гізелером.

Необхідність визначення дійсної густини вугілля зумовлена тим, що цей показник безпосередньо пов'язаний зі структурними особливостями ОМВ [272].

Крім вищевикладеного, визначали також показник ступеня окиснення ( $d_0$ ) вугілля, за даними елементного аналізу розраховували атомне відношення Н/С. За рівнянням, запропонованим Д. Ван Кревеленом [273], встановлювали для середньостатистичної елементарної структурної одиниці макромолекул речовини вугілля показники молярного об'єму на моль вуглецю і число вуглеводневих кілець, що припадають на атом вуглецю. Зазначені рівняння мають такий вигляд:

$$\frac{M_c}{d_r^{daf}} = 9,9 + 3,1 \frac{H}{C} + 3,75 \frac{O}{C} + 1,5 \frac{N}{C} - 14 \frac{S}{C} - \left( 9,1 - 3,6 \frac{H}{C} \right) \frac{R}{C}, \quad (4.21)$$

$$M_c = \frac{1200}{C^{daf}}, \quad (4.22)$$

де  $\frac{M_c}{d_r^{daf}}$  – молярний об'єм, який припадає на 1 моль вуглецю;

$C^{daf}$  – вміст вуглецю, %;

$\frac{H}{C}, \frac{O}{C}, \frac{N}{C}, \frac{S}{C}$  – атомні відношення елементів;

$\frac{R}{C}$  – число вуглеводневих кілець, які припадають на 1 атом вуглецю.

Значення дійсної густини сухого знезоленого вугілля ( $d_r^{daf}$ ) розраховували за рівнянням (4.23) [274]:

$$d_r^{daf} = \frac{100d_r^d - 2,6A^d}{100 - A^d}, \quad (4.23)$$

де  $d_r^d$  – дійсна густина вугілля на сухий стан, г/см<sup>3</sup>;

$A^d$  – зольність вугілля, %;

2,6 – умовно прийнята величина дійсної густини мінеральних домішок у вугіллі, г/см<sup>3</sup>.

Експеримент припиняли при досягненні значення товщини пластичного шару окисненого вугілля, рівного 17 мм, яке є гранично допустимим для вугілля марки «Ж» згідно ДСТУ 3472–96 «Вугілля буре та антрацит. Класифікація».

У таблицях 4.17–4.20 наведені дані, що характеризують зміни властивостей жирного вугілля в процесі його окиснення.

Також оцінювали вплив окиснення на зміну величини максимальної вологоємності ( $W_{max}$ ) вугілля [275].

Виходячи з наведених в табл. 4.17 даних, можна констатувати, що збільшення окиснення вугілля призводить до зростання величини його максимальної вологоємності.

На рис. 4.13 і 4.14 наведені графічні залежності зміни величини максимальної вологоємності від значень показників  $\Delta t$  і  $d_0$ .

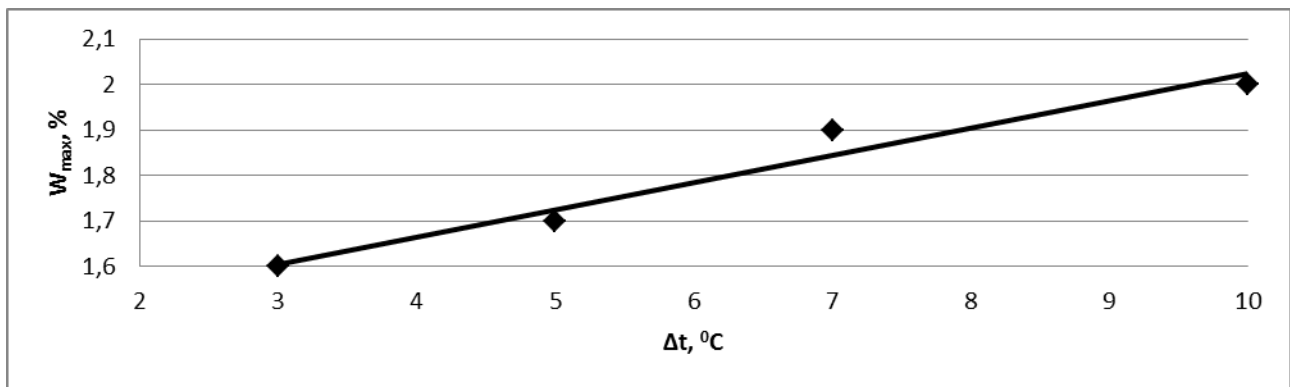


Рис. 4.13 Графічна залежність між показниками  $\Delta t$  і  $W_{\max}$

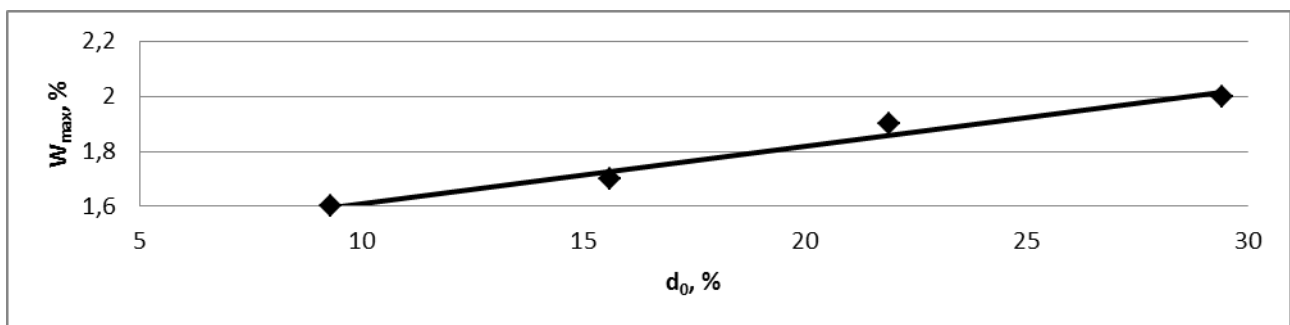


Рис. 4.14 Графічна залежність між показниками  $d_0$  і  $W_{\max}$

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що хоча окиснення вугілля і призводить до зростання максимальної вологості, проте величина її приросту зі збільшенням ступеня окиснення менше величини похибки її визначення: 0,5 % [276]. При окисненні 30 % ОМ вугілля значення максимальної вологості збільшується всього на 0,4 %.

Дані таблиці 4.17 свідчать, що зі збільшенням часу окиснення жирного вугілля відбувається різке зростання показників, що визначаються за ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення і ступеня окиснення». Так, показник окиснення ( $\Delta t$ ) виріс з 3 до 10  $^\circ\text{C}$ , а ступінь окиснення ( $d_0$ ) з 9,3 до 29,4 %.

Графічне відображення зміни окиснення від періоду окиснення наведено на рис. 4.15 і 4.16.



Таблиця 4.17 – Динаміка зміни технологічних властивостей жирного вугілля в процесі його окиснення

Тривалість окиснення, год	Технічний аналіз, %			Дійсна густина, г/см <sup>3</sup>		Максимальна вологоємність, %	Тиск розпирання, кПа	Показники за ДСТУ 7611:2014	
	$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	$d_r^d$	$d_r^{daf}$			$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$d_0, \%$
0	7,4	1,84	31,2	1,378	1,280	1,6	5,2	3	9,3
271	7,4	1,85	31,4	1,358	1,259	1,7	10,5	5	15,6
608	7,1	1,87	31,5	1,316	1,218	1,9	18,5	7	21,9
680	6,9	1,88	31,6	1,293	1,196	2,0	30,0	10	29,4

Таблиця 4.18 – Динаміка зміни петрографічної характеристики жирного вугілля в процесі його окиснення

Період окиснення, год	Петрографічний склад, %						Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізма вітриніта, %					
								0,50–	0,65–	0,90–	1,20–	1,40–	1,70–
								0,64	0,89	1,19	1,39	1,69	2,59
								Марки вугілля, які умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту					
	$V_t$	$S_v$	$I$	$L$	$\Sigma OK$	$R_o$		ДГ	Г	Ж	К	ПС	П
0	90	0	8	2	8	1,05		0	3	94	1	2	0
271	93	0	6	1	6	1,07		0	0	99	1	0	0
608	93	1	5	1	6	1,07		0	1	97	2	0	0
680	92	1	6	1	7	1,08		0	0	94	5	0	0

Таблиця 4.19 – Динаміка змін пластично-в'язких властивостей жирного вугілля в процесі його окиснення

Період окиснення,	Пластометричні показники, мм		Співлива здатність за Рогу, од.	Індекс вільного спучування	Дилатація за Одібером-Арну						Пластичні властивості за Гізelerом				
	x	y			RI	FSI	t <sub>I</sub> , °C	t <sub>II</sub> , °C	t <sub>III</sub> , °C	a, %	b, %	t <sub>p</sub> , °C	t <sub>max</sub> , °C	t <sub>3</sub> , °C	Δt, °C
год															
0	4	21	83	8½	373	426	490	27	212	395	452	488	93	1093	
271	11	18	83	8½	374	425	488	30	193	400	451	487	87	876	
608	15	18	77	8½	375	425	485	28	187	406	448	485	79	539	
680	16	17	76	8½	376	427	485	24	183	409	447	484	74	120	

Таблиця 4.20 – Динаміка зміни елементного складу жирного вугілля в процесі його окиснення

Період окиснення, год	Елементний склад, %					Атомне співвідношення	Число вуглеводневих кілець на 1 атом вуглецю, од.	Молярний об'єм, який припадає на 1 грам-атом вуглецю
	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$S_t^d$	$O_d^{daf}$			
0	86,83	5,63	1,52	1,84	4,18	H/C 0,778	R/C 0,405	$M_c/d_r^d$ 10,03
271	86,80	5,56	1,54	1,85	4,25	0,769	0,379	10,18
608	86,74	5,53	1,59	1,87	4,27	0,765	0,319	10,52
680	86,54	5,49	1,55	1,88	4,54	0,761	0,285	10,73

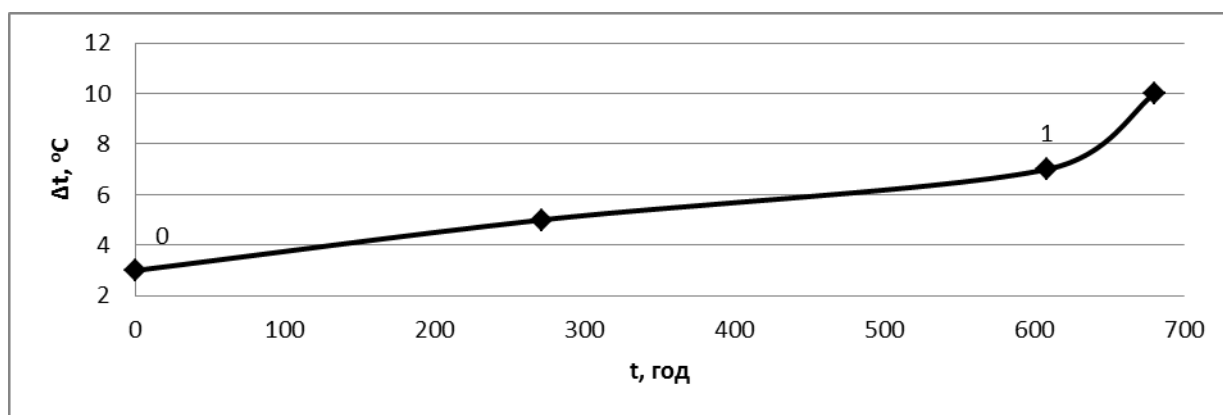


Рис. 4.15 Графік залежності показника окиснення від періоду окиснення

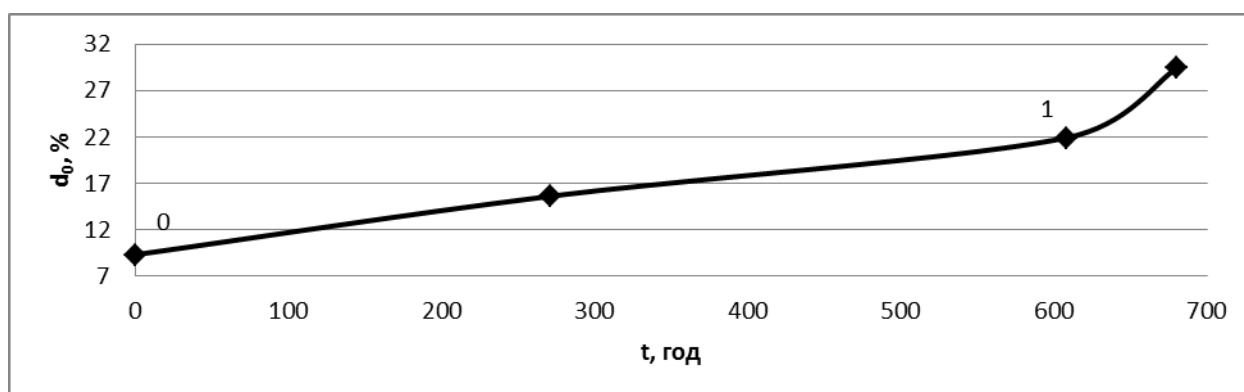


Рис. 4.16 Графік залежності показника ступеня окиснення від періоду окиснення

На наведених графіках чітко фіксується точка (1) переходу від початкової стадії до стадії інтенсивного окиснення [193, 277].

Ця обставина підтверджує стадійність механізму окиснення, встановлену раніше для українського і зарубіжного вугілля різної стадії метаморфізму як в лабораторних, так і в дослідно-промислових умовах при різних температурах окиснення [193, 277].

Можна зробити висновок, що за температури окиснення, що дорівнює 60 °С, перехід жирного вугілля шахти ім. Засядька на стадію інтенсивного окиснення починається приблизно після 608 год (25,3 діб). Цікавим є зіставити отримані фактичні значення  $\Delta t$  і  $d_0$  в точці переходу від початкової до стадії інтенсивного окиснення з аналогічними величинами, отриманими раніше при окисненні жирного вугілля в лабораторних умовах за температурою 140 °С.

У точці 1 показники  $\Delta t$  і  $d_0$  при температурі окиснення 60 °С жирного вугілля шахти ім. Засядька становили 7 °С і 21,9 %, а при 140 °С окиснення жирного вугілля ЦЗФ «Калінінська» 5 °С і 9,3 % відповідно [193].

Можна зробити висновок, що підвищення температури окиснення призводить до зниження значень  $\Delta t$  і  $d_0$ , відповідних точці переходу від початкової до стадії інтенсивного окиснення, причому найбільш різко знижується величина показника ступеня окиснення ( $d_0$ ).

Розраховане значення константи швидкості в початковій стадії процесу окиснення жирного вугілля при температурі 60 °С склало  $0,4095 \cdot 10^{-4}$  хв<sup>-1</sup>. Значення константи швидкості процесу окиснення жирного вугілля ЦЗФ «Калінінська» за температурою 140 °С склало  $3,8479 \cdot 10^{-4}$  хв<sup>-1</sup> [193], внаслідок чого, можна зробити висновок, що значення константи швидкості процесу окиснення жирного вугілля в інтервалі температур від 60 до 140 °С збільшується практично в 10 разів.

На рис. 4.17 і 4.18 приведені графіки зміни тиску розпирання жирного вугілля в залежності від ступеня його окиснення. Коефіцієнти детермінації ( $R_2$ ) отриманих залежностей складають 99,4 та 98,4 % відповідно.

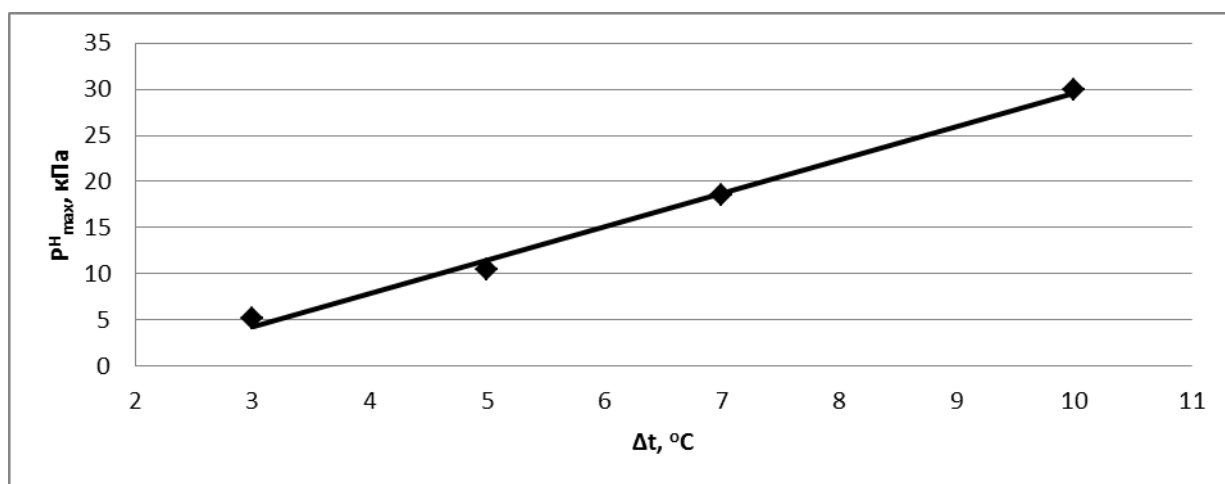


Рис. 4.17 Графік залежності тиску розпирання від показника окиснення вугілля

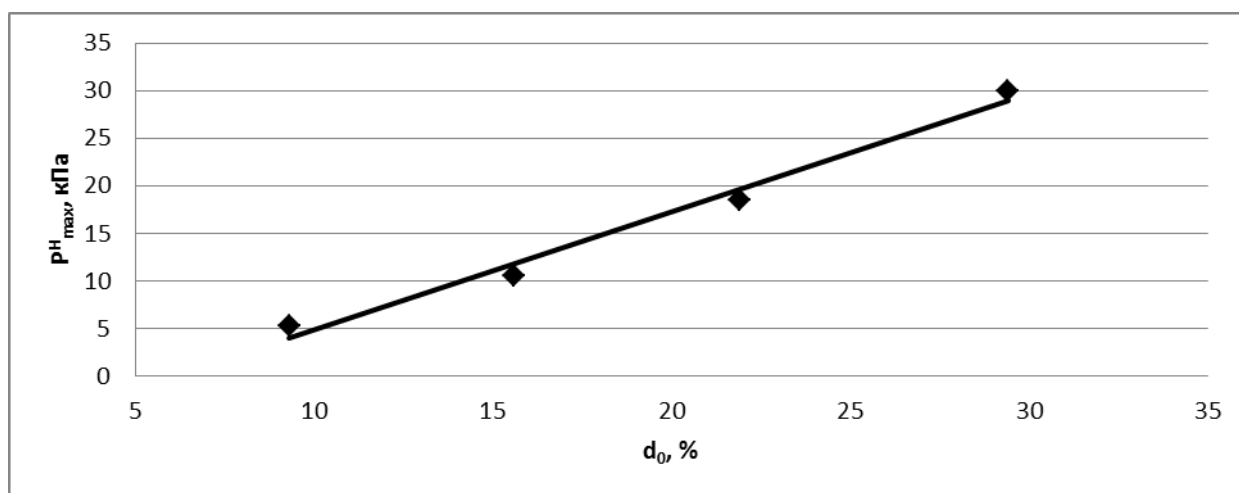


Рис. 4.18 Графік залежності тиску розпирання від показника ступеня окиснення вугілля

Виходячи з наведених на рис. 4.17 і 4.18 графіків, можна зробити висновок, що окиснення жирного вугілля за температурою 60 °С призводить до істотного зростання величини тиску розпирання: протягом 28,3 діб тиск розпирання зростає в 5,8 рази з 5,2 до 30,0 кПа.

Причину зростання тиску розпирання жирного вугілля з підвищенням ступеня його окиснення потрібно шукати в зміні технологічних властивостей, петрографічних характеристик, елементного складу і структурних характеристик ОМ жирного вугілля [278].

Аналізуючи дані табл. 4.17, можна відзначити, що вихід летких речовин залишається незмінним в ході окиснення жирного вугілля в рамках вивченого періоду окиснення. У той же час справжня густина ОМВ помітно знижується в цей період з 1,280 до 1,196 г/см<sup>3</sup> або на 6,6 % відн.

Пояснення цьому факту, на нашу думку, полягає в зміні структурних характеристик Н/С, R/С і  $M_c/d_r^{daf}$ .

Атомне відношення Н/С і число вуглеводневих кілець на 1 атом вуглецю з ростом ступеня окиснення закономірно знижуються, що вказує на зниження частки циклічно полімеризованого вуглецю в структурних одиницях ОМВ. Про

це ж свідчать зростання молярного об'єму, який припадає на 1 моль вуглецю, який вказує на зниження компактності структури макромолекул вугілля.

Зазначені структурні зміни ОМВ не знайшли відображення в петрографічних характеристиках проб дослідженого вугілля різного ступеня окиснення. В цей же час пластично-в'язкі властивості зазнали помітні зміни в ході окиснення.

Так, в досліджуваному періоді відбулося зниження товщини пластичного шару з 21 до 17 мм, зменшення спікливої здатності за Рогу з 83 до 76 од., зменшення показника дилатації  $b$  з 212 до 183 %, а також ряд змін характеристик пластичних властивостей за Гізелером. Так, зросла температура переходу в пластично-в'язкий стан з 395 до 409 °С, знизився інтервал перебування вугілля в пластично-в'язкому стані  $\Delta t$  з 93 до 74 °С і зменшилася плинність пластичної маси  $F_{max}$  з 1093 до 120 ddpm.

На нашу думку, тиск розпирання, що фіксується всіма коректними методами визначення цього показника, відображає передану на стінки камери частину величини газового тиску, що розвивається в просторі завантаження, огороженому пластичним шаром. Природно, що при інших рівних умовах внутріпластичний тиск буде тим більше, чим більший об'єм утворених газів деструкції і чим менше газопроникний пластичний шар.

На підтвердження цього варто згадати, що за результатами дослідження 55 зразків донецького вугілля Кушніревіч [268] встановив, що тиск розпирання в процесі коксування обумовлюється виключно тиском газу усередині пластичного шару.

В роботі [234] на підставі лабораторних досліджень показано, що збільшення вмісту кисню у вугіллі (шихті) на 1 % призводить до зниження виходу смоли на 0,146 %; бензолу на 0,075 %; ненасичених сполук на 0,013 % з одночасним збільшенням виходу вуглекислого газу на 0,027 %; пірогенетичної вологи на 0,053 %; зворотного коксового газу на 0,323 %.

Подібний висновок зроблено і за результатами робіт [133, 134]. Зокрема, було встановлено, що зі збільшенням ступеня окиснення вугілля: знижується



вихід смоли, ненасичених сполук, бензолу, аміаку і метану; вихід діоксиду та оксиду вуглецю збільшуються.

Внаслідок того, що молекулярна маса вуглекислого газу, зворотного коксового газу і пірогенетичної води помітно нижче молекулярної маси смоли і важких вуглеводнів можна припустити, що при практично одному й тому ж масовому виході летких речовин ( $V^{daf}=31,2-31,6\%$ ) з жирного вугілля різного ступеня окиснення (табл. 4.17), обсяг утворених в процесі термічної деструкції органічної маси даного вугілля газоподібних продуктів із зростанням ступеня його окиснення буде збільшуватися.

Зниження в'язкості пластичної маси, як вже зазначалося вище, фіксується методом Гізелера. На рис. 4.19 наведено графік залежності величини тиску розпирання від максимальної плинності за Гізелером. Коефіцієнт детермінації ( $R_2$ ) отриманої залежності становить 99,87 %.

Аналізуючи наведений графік, можна констатувати, що збільшення в'язкості (зниження плинності) жирного вугілля в результаті його окиснення, також як і збільшення обсягу газів деструкції, призводить до зростання величини його тиску розпирання.

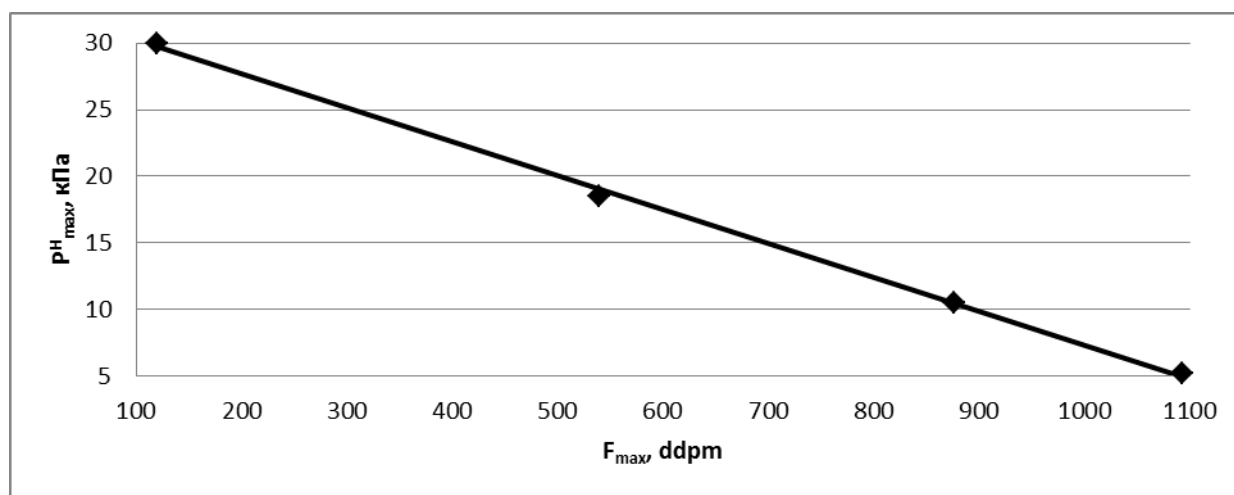


Рис. 4.19 Графік залежності тиску розпирання від максимальної плинності за Гізелером

У висновку хотілося б зупинитися на роботі [105], автори якої при оцінці величини тиску розпирання вугілля марок «Г», «Ж» і «К» оригінальним методом, також встановили наявність помітного збільшення максимального тиску розпирання окисненого вугілля марки «Ж». Автори роботи [105] підвищення тиску розпирання пов'язували з ростом в'язкості утвореною жирним вугіллям пластичної маси, а також особливостями її властивостей і динаміки газовиділення.

Викладене вище пояснює факт погіршення коксівності низько і високометаморфізованого вугілля на ранніх стадіях його зберігання, а також деяке поліпшення показників механічної міцності коксу, отриманого з вугілля середньої стадії метаморфізму.

#### **4.4 Динаміка зміни температури вугілля в штабелі при тривалому зберіганні**

У табл. 4.21 наведені дані про зміну температури вугілля в літній і зимовий час протягом його зберігання в штабелях, а на рис. 4.20, 4.21 представлені графічні залежності зміни температури вугілля в штабелі в залежності від періоду його зберігання.

Аналізуючи наведені дані, можна констатувати, що критичної температури  $\sim 60^{\circ}\text{C}$  досліджене вугілля не досягає ні в літній, ні в зимовий час.

Форма наведених графічних залежностей свідчить про двохстадійний характер процесу підйому температури вугілля в штабелі в дослідженому часовому інтервалі. На першій стадії відбувається відносно швидкий підйом температури до  $\sim 45^{\circ}\text{C}$  в літній період і  $\sim 30^{\circ}\text{C}$  в зимовий період, після чого, на другій стадії швидкість підйому температури сповільнюється.

Таблиця 4.21 – Період та швидкість досягнення температури закінчення першої стадії при зберіганні вугілля різного ступеня метаморфізма в штабелях

Марка	Закладка	$t_1$ , °C	$\tau_1$ , діб	$t_1/\tau_1$ , °C/діб
Г	Літня	45	30	1,50
	Зимова	30	120	0,25
Ж	Літня	45	110	0,41
	Зимова	30	165	0,18
К	Літня	45	105	0,43
	Зимова	30	140	0,21
ПС	Літня	45	60	0,75
	Зимова	30	100	0,30

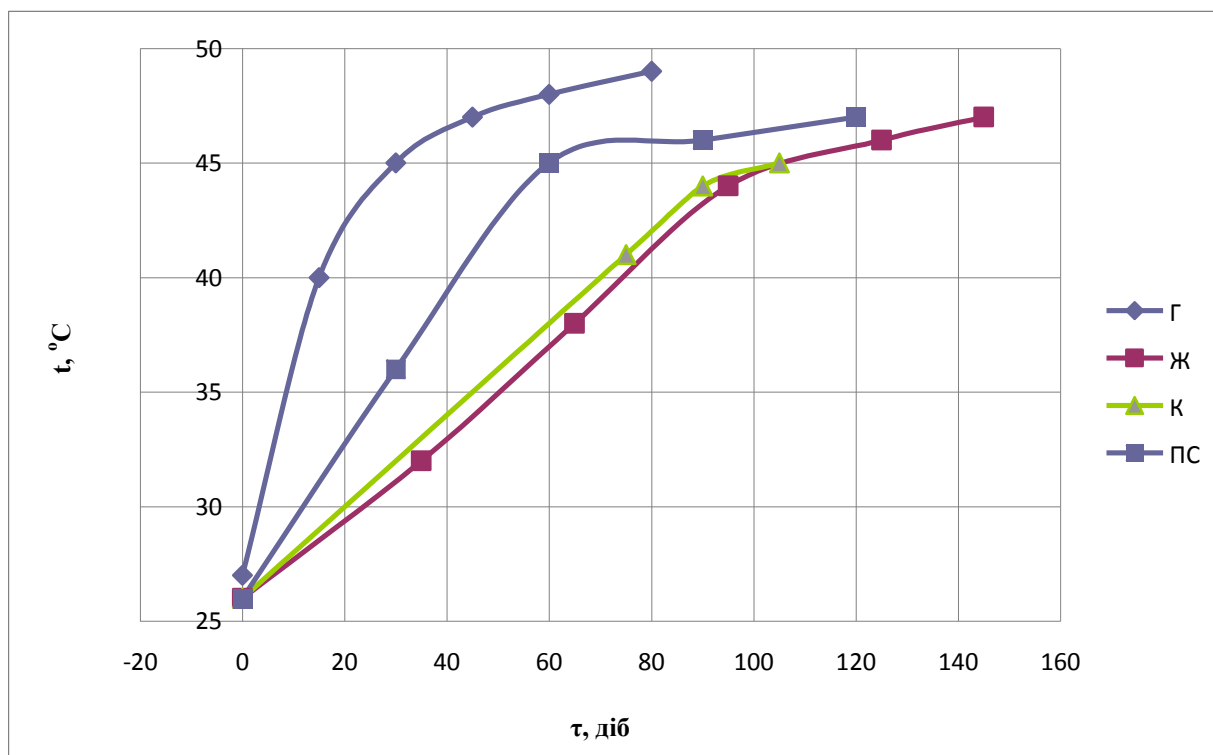


Рис. 4.20 Залежність температури вугілля в штабелі від періоду його зберігання в літній час

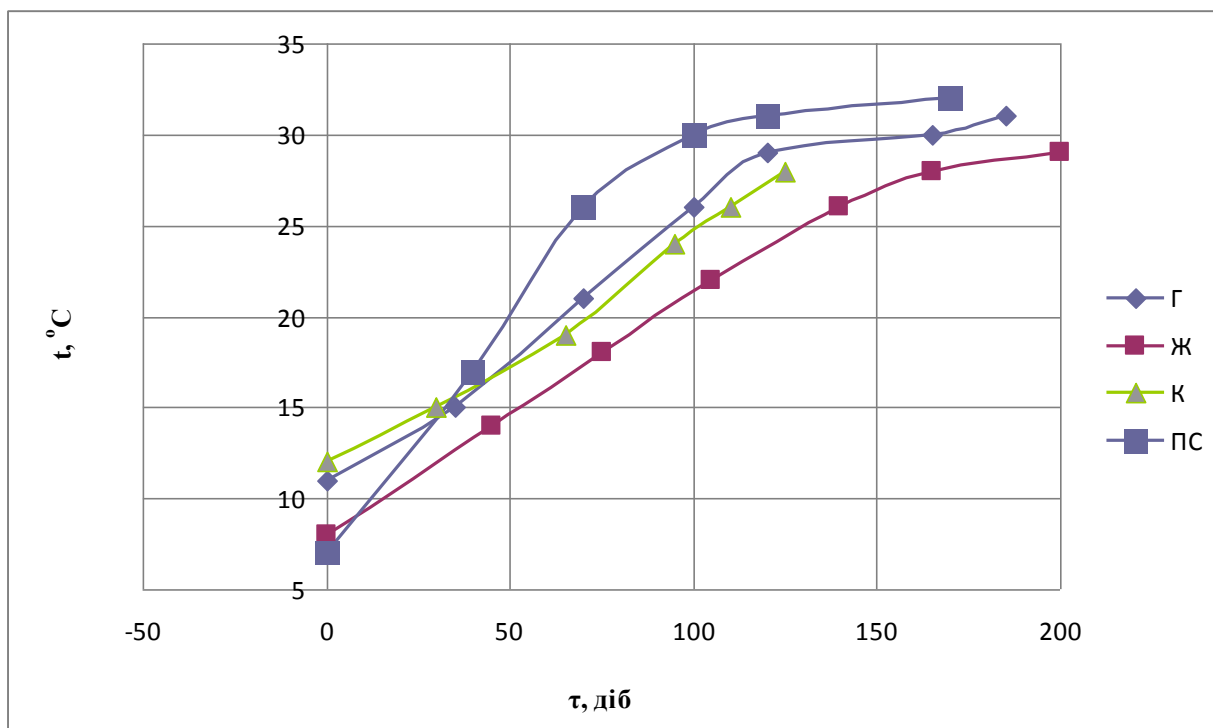


Рис. 4.21 Залежність температури вугілля в штабелі від періоду його зберігання в зимовий час

Більш високу температуру ( $\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) закінчення першої стадії підйому температури в літній період, ніж в зимовий ( $\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), можна пояснити тим, що в зимовий час відбувається більш інтенсивне відведення тепла через засип в штабелі в атмосферу. Швидкість утворення пероксидів з підвищенням температури окиснення влітку зростає, однак вміст їх із зростанням температури зменшується [33]. В даному випадку має місце динамічна рівновага теплових потоків і хімічних реакцій і стабілізація концентрації проміжного продукту, у якого швидкості утворення і розпаду з підвищенням температури окиснення зростають з різною інтенсивністю і тому вирівнюються в певному інтервалі температур.

Уповільнення швидкості підйому температури вугілля в штабелі після закінчення першої стадії інтенсивного підйому температури ( $t_I$ ) пояснюється тим, що згідно з В.Ф. Орешко [145, 146], для настання другого періоду окиснення, в якому відбувається розпад пероксидів, необхідна більша кількість енергії, ніж для їх утворення: відповідно 12,5–17,0 і 29,3–33,5 кДж/моль. На нашу думку, до настання періоду розпаду пероксидів (II період по В.Ф. Орешко) має місце індукційний період накопичення енергії.

Виходячи з викладеного, можна зробити висновок, що перший період окиснення за В.Ф. Орешко можна розділити на 2 стадії, які відрізняються швидкістю підйому температури вугілля: інтенсивного росту і уповільнення, яка передує II періоду окиснення по В.Ф. Орешко, в рамках якого відбувається різке збільшення швидкості підйому температури і можливо займання вугілля.

У табл. 4.21 наведені температури ( $t_I$ ), що досягається вугіллям різних марок в штабелі в зимовий ( $\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і літній ( $\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) час до кінця періоду окиснення в зіставленні з тривалістю цього періоду ( $\tau_I$ ), а також швидкістю досягнення даної температури ( $t_I/\tau_I$ ) вугілля в штабелі.

Варто відзначити, що в процесі спостереження в зимовий час для вугілля марки «К» не було встановлено переходу на другу стадію підйому температури вугілля в штабелі, внаслідок припинення експерименту.

З врахуванням викладеного, експериментальні значення  $t_I$ ,  $\tau_I$  і  $t_I/\tau_I$  в цьому вугіллі було замінено на експертні.

Дані табл. 4.21 свідчать, що в залежності від ступеня метаморфізму, швидкість досягнення  $t_I$  вугілля в штабелі істотно змінюється.

Найбільшими значеннями швидкості досягнення максимальної температури вугілля в штабелі характеризуються вугілля марки «Г». Отримані дані узгоджуються з результатами роботи [33], в якій встановлено, що швидкість накопичення пероксидів найбільша для зразка вугілля з низьким вмістом вуглецю.

На рис. 4.22 4.23 наведені графічні залежності впливу ступеня метаморфізму, вираженої показником виходу летких речовин, у період I і швидкість досягнення  $t_I$ .

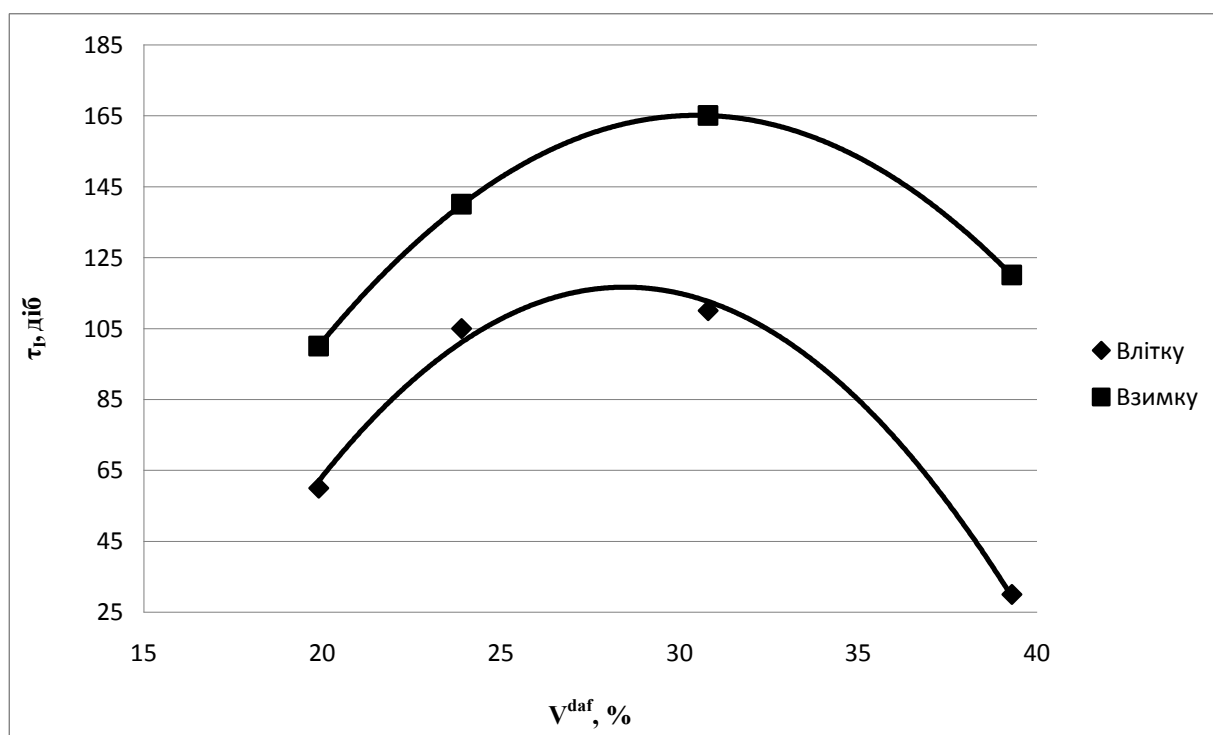


Рис. 4.22 Залежність періоду досягнення температури закінчення першого етапу нагрівання вугілля в штабелі від виходу летких речовин

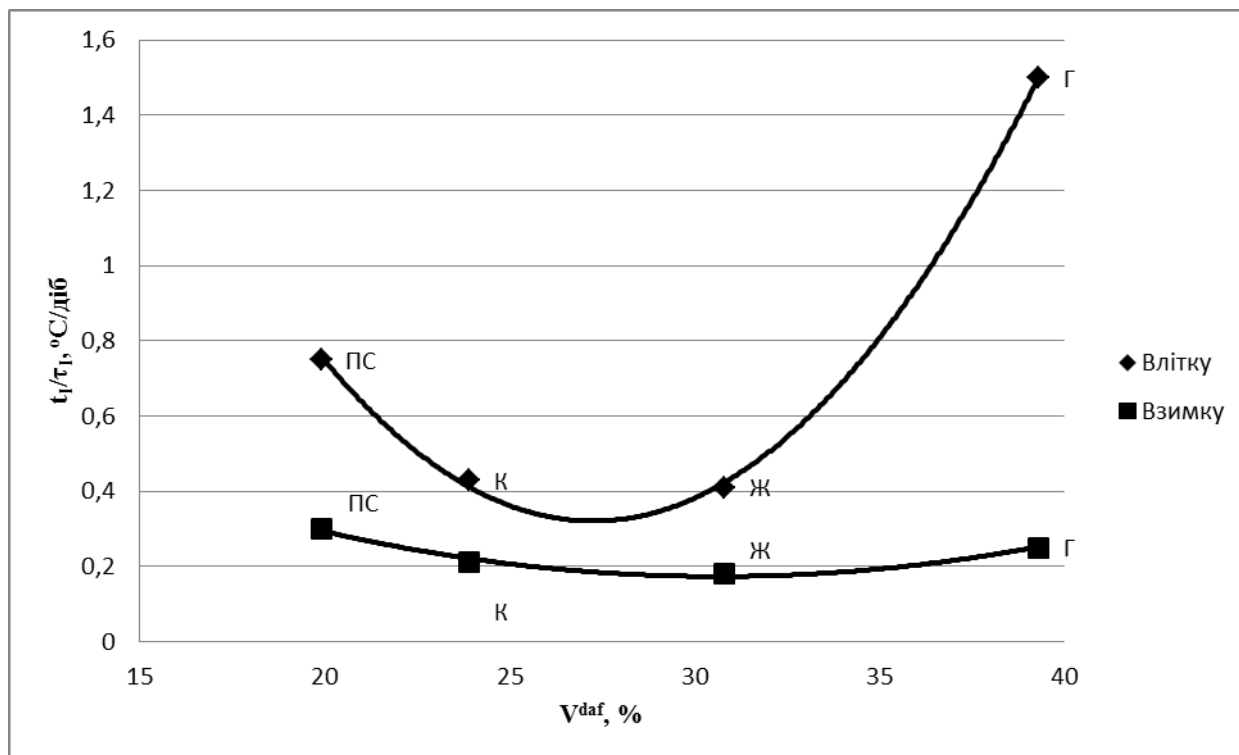


Рисунок 4.23 Залежність швидкості досягнення температури закінчення першого етапу нагрівання вугілля в штабелі від виходу летких речовин

Виходячи з наведених на рис. 4.22 графічних залежностей, можна зробити висновок, що в залежності від пори року період досягнення  $t_1$  вугілля в штабелі коливається від 30 діб для вугілля марки Г в літній період до 165 діб для вугілля марки Ж в зимовий період.

Форма графічних залежностей, наведених на рис. 4.23, свідчить про сильний вплив температури навколишнього середовища на швидкість досягнення  $t_1$ . У зимовий час швидкість досягнення  $t_1$  настільки мала, що не залежить від ступеня метаморфізму.

Графічні залежності, наведені на рис. 4.22, 4.23, описуються рівняннями (4.24)–(4.27), коефіцієнти детермінації яких дорівнюють: 99,94; 99,93; 100,00; 97,52 % відповідно:

– літній період

$$\tau_1 = -0,7443(V^{daf})^2 + 42,383 - 486,69, \quad (4.24)$$

$$\frac{t_1}{\tau_1} = 0,0081(V^{daf})^2 + 0,4422 - 6,3461, \quad (4.25)$$

–зимовий період

$$\tau_1 = -0,5807(V^{daf})^2 + 35,407 - 374,59, \quad (4.26)$$

$$\frac{t_1}{\tau_1} = 0,0011(V^{daf})^2 + 0,0646V^{daf} + 1,1633. \quad (4.27)$$

Наведені графічні і математичні залежності мають максимум, розташований в області  $V^{daf}=27,3-30,5\%$ .

Аналізуючи графічні залежності, наведені на рис. 4.22 і 4.23, а також дані, наведені в табл. 4.22, можна зробити висновок, що протягом 120 діб зберігання температуру 60 °С досліджені вугілля в штабелі не досягають.

Таблиця 4.22 – Температура вугілля в штабелі після 30, 60, 90 і 120 діб зберігання

Марка	Час закладки	Температура (°С) в штабелі в залежності від терміну зберігання (діб)			
		30	60	90	120
Г	Літній	45	48	-	-
	Зимовий	14	19	24	29
Ж	Літній	31	37	42	46
	Зимовий	12	16	20	24
К	Літній	32	38	44	-
	Зимовий	15	18	23	27
ПС	Літній	36	45	46	47
	Зимовий	15	23	29	31



Виходячи з цього, можливість самозаймання збагаченого донецького коксівного вугілля, що зберігається протягом технологічно обґрунтованого періоду часу в штабелях відкритого складу, малоймовірна.

Практика науково-дослідницької роботи автора підтверджує отримані результати дослідження – поодинокі осередки самозаймання спостерігалися тільки в штабелях газового вугілля, що зберігаються на відкритому вугільному складі більше 90 діб в умовах підвищеної вологості і вітряності в літньо-осінній жаркий період.

З огляду на викладене, розглядати температуру вугілля в штабелі як один із критеріїв вибору терміну зберігання вугілля видається недоцільним. Однак, з метою запобігання надзвичайним ситуаціям техногенного характеру температуру вугілля в штабелі слід постійно контролювати згідно ПТЕ [279].

Внаслідок того, що наведені дані відносяться до зміни температури вугілля в штабелі донецького петрографічно однорідного вугілля, становить певний інтерес розглянути вплив мацерального складу на схильність вугілля до самозаймання.

Аналіз літератури по даному напрямку показує, що для рівнометаморфізованого вугілля схильність до самозаймання збільшується зі зменшенням вмісту мікрокомпонентів групи вітриніту і збільшенням вмісту групи фюзиніту [36, 280]. У роботах [281–282] показано, що при низьких температурах (15–50 °C) фюзенове вугілля поглинає набагато більше кисню, ніж вітренове, кларенове і дюренове, внаслідок гарної доступності їх пор молекулам кисню.

Виходячи з викладеного, можна припустити, що закордонне петрографічно неоднорідне вугілля буде характеризуватися більшою схильністю до підвищення температури при його зберіганні в штабелях відкритого складу вугілля.

#### 4.5 Обґрунтування граничних термінів зберігання вугілля

У табл. 4.23 наведені граничні терміни зберігання вугілля різних марок в літній і зимовий час, які отримані на підставі аналізу зміни кінетичних параметрів окиснення, спікливості, коксівності і температури в штабелі [264, 267, 283–286].

Дані табл. 4.23 свідчать, що граничні строки зберігання вугілля, розраховані на підставі результатів зміни кінетичних характеристик окиснення, показників спікливості, коксівності і температури вугілля в штабелі, значно різняться. Внаслідок того, що температура вугілля в штабелі, як показано раніше [284], практично не досягає критичного для самозаймання значення 60 °С, розглядати температуру вугілля в штабелі як один із критеріїв обґрунтованого вибору граничного терміну зберігання вугілля в штабелях відкритого складу вугілля вважаємо недоцільним.

Нижче наведені основні особливості зміни ступеня окиснення, спікливості і коксівності вугілля різних марок в літній і зимовий періоди.

**Вугілля марки «Г».** У літній період граничні терміни зберігання вугілля коливаються в інтервалі від 10 до 15 діб. Протягом цього періоду здійснюється перехід від початкової стадії до стадії інтенсивного окиснення, що супроводжується зниженням спікливості і коксівності цього вугілля.

У зимовий період граничні терміни зберігання коливаються від 20 до 63 діб. Зниження спікливості і погіршення коксівності настає у період перебування вугілля на стадії окиснення.

У літній та зимовий періоди погіршення коксівності відбувається раніше помітного зниження рівня спікливості.

**Вугілля марки «Ж».** У літній період граничні терміни зберігання коливаються від 67 до 145 діб. Основна зміна спікливості відбувається на стадії інтенсивного окиснення. Погіршення механічної міцності коксу відбувається тільки після зберігання даного вугілля протягом 145 діб на стадії його інтенсивного окиснення.

Таблиця 4.23 – Граничні терміни зберігання вугілля різних марок в зимовий та літній час

№	Марка	Період зберігання	Граничний термін зберігання, $\tau$ , діб			
			Перехід на стадію інтенсивного окиснення	Перехід на II стадію зміни спікливості	Значиме погіршення механічної міцності кокса за показниками	
					$I_{40}$	$I_{10}$
1	Г	Літній	15	15	10	10
		Зимовий	63	35	20	30
2	Ж	Літній	67	96	145	145
		Зимовий	72	105	200	200
3	К	Літній	39	75	80	85
		Зимовий	67	84	100	95
4	ПС	Літній	27	30	15	10
		Зимовий	61	40	20	15

У зимовий період граничні терміни зберігання коливаються від 72 до 200 діб. Зміна спікливості і коксівності відбувається аналогічно зміні цих показників даного вугілля в літній час. Зниження коксівності відбувається тільки після зберігання вугілля протягом 200 діб на стадії його інтенсивного окиснення.

У літній та зимовий періоди погіршення спікливості відбувається раніше зниження коксівності.

**Вугілля марки «К».** У літній період граничні терміни зберігання коливаються від 39 до 85 діб. Аналогічно жирному вугіллю значуща зміна спікливості і коксівності відбувається на стадії інтенсивного окиснення.

У зимовий період граничні терміни зберігання коливаються від 67 до 100 діб. Істотна зміна спікливості і коксівності відбувається на стадії інтенсивного окиснення.

У літній та зимовий періоди погіршення спікливості відбувається раніше зниження коксівності.

**Вугілля марки «ПС».** У літній період граничні терміни зберігання становлять 10–30 діб. Істотна зміна спікливості збігається з моментом переходу від початкової стадії до стадії інтенсивного окиснення. Зміна коксівності відбувається раніше.

У зимовий період граничні терміни зберігання становлять 15–61 діб. Значуща зміна спікливості і коксівності відбувається на початковій стадії окиснення.

У літній та зимовий періоди погіршення коксівності настає раніше помітного зниження рівня спікливості.

Аналізуючи отримані дані, можна констатувати, що для вугілля низької і високої стадій метаморфізму (марки Г і ПС) зміна спікливості і коксівності відбувається до переходу на стадію інтенсивного окиснення, однак погіршення коксівності проявляється раніше помітного зниження спікливості.

Для вугілля середньої стадії метаморфізму (марки Ж і К) суттєва зміна спікливості і коксівності відбувається на стадії інтенсивного окиснення, однак зниження спікливості відбувається раніше погіршення коксівності.

Вказана вище обставина узгоджується з висновками, зробленими нами раніше [283] з урахуванням результатів роботи [271] про те, що зміна коксівності вугілля внаслідок окиснення обумовлена різною здатністю його пластичної маси при нагріванні проникати крізь зовнішній шар термостійкої структури, що утворилася на поверхні вугільних зерен при його окисненні в процесі зберігання в штабелі відкритого складу.

Пластична маса вугілля марок Г і ПС не має можливості повноцінно брати участь в процесі спікання і коксоутворення в результаті неможливості проникнути крізь поверхневий окиснений шар. Навпаки, пластична маса вугілля середньої стадії метаморфізму (марок Ж і К), що утворюється в достатній кількості навіть в окисненому вугіллі, прориває поверхневий шар зерна і впливає на поверхню, беручи участь в процесі спікання і коксоутворення.

Перевищення терміну зберігання, встановленого для граничного терміну падіння спікливості, в період зберігання встановленого для коксівності, призводить до втрати ролі окисненого жирного вугілля як спікливої основи шихти. У цьому випадку модифіковане за рахунок окиснення жирне вугілля може розглядатися і використовуватися як самостійний компонент вугільної шихти [246].

Що стосується вибору критерію визначення граничного терміну зберігання вугілля, то внаслідок того, що сама по собі зміна спікливості або перехід на наступну стадію окиснення не зумовлює зміну якості основного продукту – доменного коксу, найбільш підходить для цього зниження коксівності, виражене погіршенням показників механічної міцності коксу на величину, що перевищує похибку їх визначення.

З урахуванням викладеного, необхідно мати на увазі наведене в ПТЕ-49 [151] і ПТЕ-68 [152], і відсутнє в ПТЕ-2001 [148], положення, згідно з яким:

«Вугілля, що знаходиться на складі довше встановленого вище терміну, може бути використано для коксування тільки після спеціального дослідження на коксівність ... ».

Можна навести результати досліджень, викладені в роботах [287, 288], в яких встановлено, що при додаванні до окисненого вугілля в певній кількості кам'яновугільної смоли, дизельного палива, високоякісного поліетилену, патоки, лігніну або біопалива, спікливість окисненого вугілля може відновлюватися практично до колишнього рівня, при погіршенні отриманого з цього вугілля напівкоксу.

Граничні терміни зберігання вугілля, після яких, при використанні цього вугілля в шихті для коксування, зміна механічної міцності коксу за показниками подрібнюваності та стирання досягають величин, що перевищують допустиму похибку їх визначення, становлять відповідно в літній і зимовий періоди, діб: Г – 10/20; Ж – 145/200; К – 80/95; ПС – 10/15.

Дані граничних термінів зберігання вугілля визначені в роботі [283] з урахуванням того факту, що згідно використаної методики оцінки механічної міцності кока, розбіжності між двома паралельними визначеннями не повинні перевищувати для  $I_{40}$  – 2,0 %, а для  $I_{10}$  – 0,5 % абс.

Крім того, в роботі [283] зроблено висновок, що при зберіганні вугілля, найбільш різко погіршується стираність отриманого з нього коксу, що є наслідком зниження міцності речовини коксу, що складає стінки пор.

У підтвердженні необхідності оцінювати зміну коксівності саме за погіршенням показника стирання отриманого коксу, можна навести той факт, що згідно з [289] зменшення стирання коксу за показником  $M_{10}$  на кожен 1,0 % призводить до збільшення витрат коксу на 2,8 % і зниження на аналогічну величину продуктивності доменної печі. Показник  $M_{25}$  менш значущий, його підвищення на 1,0 % призводить до збільшення витрат коксу всього лише на 0,6 % і зменшення продуктивності доменної печі на аналогічну величину.

Внаслідок того, що визначення механічної міцності коксу в даний час на коксохімічних підприємствах України проводиться відповідно ДСТУ2206–93

[290], згідно з яким допустима розбіжність між результатами двох визначень показника стирання ( $M_{10}$ ) в одній лабораторії при довірчій ймовірності  $P=95\%$  становить  $1,0\%$ , а не  $0,5\%$  як при визначенні показників міцності в роботі [283], граничні терміни зберігання вугілля марок Г і ПС можуть бути зміщені в більшу сторону.

Пропонується граничні терміни зберігання вугілля марок Г і ПС встановити на рівні 20 і 30 діб відповідно, в літній і зимовий періоди.

Можливість подовження терміну зберігання вугілля марок Г і ПС обумовлена також тим, що частка в шихті вугілля цих марок одного постачальника, як правило, не перевищує  $15\%$ . Поставка на завод зарубіжного вугілля здійснюється маршрутами масою до 4–5 тис.т вугілля. У зв'язку з цим можливість використовувати зазначене вище вугілля, враховуючи його невисокий вміст в шихті, в короткі терміни (10–15 днів) практично неможливо.

Відомо, що у вугіллі високої стадії метаморфізму (ПС, П) в процесі метаморфізму видаляється основна кількість реакційно-здатного кисню, що, очевидно, змінює механізм окиснення такого вугілля, в якому визначальну роль починає грати збільшення кількості та розмірів фрагментів молекулярної структури з розвиненою системою полісопряження. При цьому, збільшується кількість парамагнітних центрів [212] і, відповідно, схильність вугілля до окиснення.

Крім того, вугілля марки «ПС» характеризуються підвищеними значеннями індексу розмолотздатності, що визначається методом Хардгрова [291, 292]. Дана обставина зумовлює велику площу поверхні вугільних зерен і високу швидкість окиснення цього вугілля [25].

При видобутку і збагачення вугілля різних марок кількість утворених дрібних класів є різною: товарна продукція більш твердого ( $HGI < 60$  од.) газового вугілля містить більшу кількість великих класів, а у більш м'якого ( $HGI = 60–90$  од.) вугілля марок «Ж» і «К» і, особливо, «ПС» ( $HGI > 90$  од.) вона представлена в основному дрібними класами.

Таким чином, пропонуються наступні граничні терміни зберігання вугілля (табл. 4.24).

Таблиця 4.24 – Граничні терміни зберігання вугілля

Марка	Граничний термін зберігання, діб	
	Літній період	Зимовий період
Г	20	30
Ж	95	105
К	80	95
ПС	20	30

З огляду на той факт, що в ПТЕ-2001 [148] граничні терміни зберігання вугілля в закритих і відкритих складах встановлювалися з урахуванням недопущення його самозаймання, а пропоновані нами терміни зберігання спрямовані, в першу чергу, на збереження вихідної коксівності вугілля, вважаємо за доцільне граничні терміни зберігання вугілля в літній і зимовий періоди вважати однаковими (див. табл. 4.24) для вугілля, що зберігається на відкритих і закритих вугільних складах.

Розроблені науково-обгрунтовані граничні терміни зберігання вугілля внесені до нової редакції Правил технічної експлуатації коксохімічних підприємств [293].

#### **4.6 Особливості окиснення вугілля в лабораторних та промислових умовах**

Цей підрозділ присвячений узагальненню отриманих результатів кінетичних досліджень, даних зміни показників якості вугілля різних марок при його окисненні, а також показників якості отриманого з нього коксу і виходу хімічних продуктів коксування.

4.6.1 Кінетичні особливості процесів окиснення вугілля у різних температурних умовах



З метою зіставлення кінетичних характеристик окиснення вугілля в різних температурних умовах, в табл. 4.25 зібрані дані, що стосуються марочної і басейнової належності дослідженого вугілля, інтервалу і середнього значення температури його окиснення, а також періоду досягнення точки переходу від початкової до стадії інтенсивного окиснення, що відповідають цій точці значення показників окиснення і ступеня окиснення, а також константи процесу окиснення, наведені до єдиної одиниці вимірювання ( $\text{хв}^{-1}$ ) [294–296].

Дані табл. 4.25 свідчать, що при зміні температури окиснення дослідженого вугілля в інтервалі від 12 до 140 °С, період досягнення точки переходу від початкової до стадії інтенсивного окиснення змінювався від 177 до 172800 хв. Константа швидкості процесу окиснення коливалася при цьому від  $0,0041 \cdot 10^{-4}$  до  $5,5442 \cdot 10^{-4} \text{ хв}^{-1}$ .

На рис. 4.24 наведені графічні залежності впливу температури на величину константи швидкості процесу окиснення вугілля різного ступеня метаморфізму.

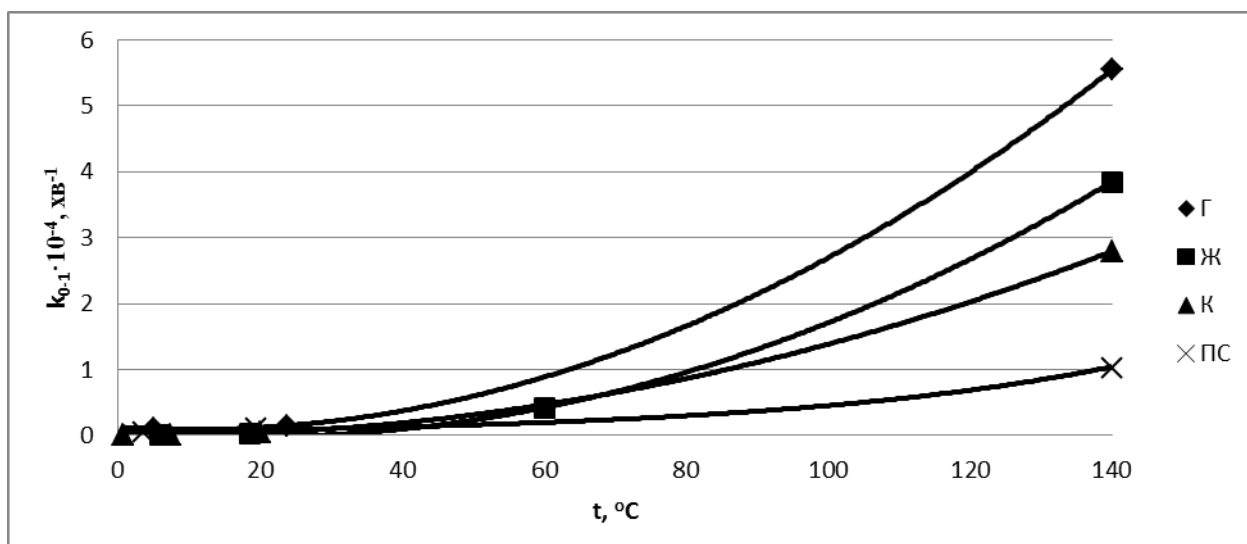


Рис. 4.24 Графік залежності константи швидкості процесу окиснення від температури

Таблиця 4.25 – Характеристика процесу окиснення

Марка, країна	Температура окиснення, °C		Період досягнення точки переходу від початкової до стадії інтенсивного окиснення, хв	Показники згідно ДСТУ 7611:2014		Константа швидкості процесу окиснення, $\text{хв}^{-1}$
	інтервал	середня		$\Delta t$ , °C	$d_0$ , %	
Г, Україна	-8... +23	5,1	90720	6	17,36	0,1047
Г, Україна	+17... +33	23,8	21600	6	17,36	0,1505
Г, Україна	+140	140	283	6	17,10	5,5442
Г, РФ	+140	140	240	5	14,70	5,0914
Ж, Україна	-7... +24	5,9	103680	6	8,60	0,0073
Ж, Україна	+2... +28	18,5	96480	6	8,60	0,0197
Ж, Україна	+60	60	14592	7	21,90	0,4095
Ж, Україна	+140	140	177	5	9,30	3,8479
К, Україна	-12... +16	0,7	96480	6	7,10	0,0124
К, Україна	-1... +22	7,3	172800	4	8,90	0,0041
К, Україна	+8... +29	20,0	56160	6	7,10	0,0419
К, Україна	+140	140	232	5	7,50	2,7933
ПС, Україна	-8... +22	3,6	87840	6	8,55	0,0500
ПС, Україна	+5... +32	19,5	38880	6	8,55	0,1075
ПС, Україна	+140	140	460	6	8,10	1,0150
КСН, РФ	+140	140	197	3	7,30	1,5619

Як видно, для вугілля всіх марок з ростом температури окиснення відбувається зростання величини константи швидкості окиснення. Практично для всього вугілля значення показника окиснення ( $\Delta t$ ) знаходяться на одному рівні 5–7 °С. Що стосується значень показника ступеня окиснення ( $d_0$ ), то для вугілля марки «Г» вони складають 14,70–17,36 %; «Ж» – 8,60–9,30 %; «К» – 7,10–8,90 %; «ПС» – 8,10–8,55 %; «КСН» – 7,30 %.

Аналізуючи графічні залежності, наведені на рис. 4.24, можна констатувати, що вони однотипні для вугілля всіх марок і носять експонентний характер, що свідчить про збільшення окиснювальної активності зразків з підвищенням температури окиснення. Необхідно відзначити, що отримані в різних умовах значення константи швидкості окиснення лягають на криві, відповідні вугіллю однієї стадії метаморфізма. В табл. 4.26 наведені отримані значення енергії активації процесу окиснення вугілля різних стадій метаморфізму, які порівнюються зі значеннями, отриманими раніше іншими авторами [20, 32, 297–301].

Таблиця 4.26 – Енергія активації процесу окиснення вугілля різних марок

Марка	Температурний інтервал, °С	Енергія активації, $E_a$ , кДж/моль
Г	5,1–23,8	13,4
Ж	5,9–18,5	53,6
К	0,7–20	41,7
	7,3–140	47,3
ПС	3,6–19,5	32,7

Варто звернути увагу, що величина енергії активації вугілля марки «К» підвищується з ростом температури окиснення. Так, при зміні діапазону окиснення з 0,7–20 до 7,3–140 °С величина енергії активації зросла з 41,7 до 47,3 кДж/моль.

Величина енергії активації реакції окиснення вугілля, за даними різних авторів, коливається від 10,5 до 104,7 кДж/моль в залежності від температури окиснення, виходу летких речовин з вугілля [297–299]. В роботі [20] наведені

дані, згідно з якими енергія активації процесу окиснення вугілля різного ступеня метаморфізму в діапазоні температур від 50 до 100 °C коливається в інтервалі від 16,3 до 45,6 кДж/моль.

Величина  $E_a$  реакції окиснення вугілля ( $V^{daf}=10-53\%$ ) в інтервалі температур 30–100 °C, за даними роботи [298], зростає протилежно направлено величині  $V^{daf}$  від 50,2 до 104,7 кДж/моль для сумарного процесу і від 41,9 до 71,2 кДж/моль для реакції утворення оксиду вуглецю. Значення енергії активації процесу, що здійснюється за більш низьких температурах (20–50 °C), для вугілля з  $V^{daf}=22,6-28,3\%$  складає 10,1–22,6 кДж/моль [299].

Розрахунки, виконані В.П. Пуріковою і Г.В. Харитоновим [32], довели, що окиснення викопного вугілля молекулярним киснем (125–175 °C) протікає з низькою енергією активації (34,8–48,6 кДж/моль). Остання мало змінюється в залежності від стадії метаморфізму і способу визначення.

Отримані значення енергії активації (13,4–53,6 кДж/моль), в цілому, узгоджуються з даними В.Ф. Орешко [145], який показав, що величини уявної енергії активації при окисненні вугілля при температурах від 0 до 360 °C знаходяться в діапазоні 12,6–71,2 кДж/моль.

Варто звернути увагу на те, що в цьому діапазоні температур відбувається ряд процесів, які протікають паралельно, а саме: утворення пероксидів за температурою до 70–85 °C; розпад пероксидів в інтервалі температур 70–85 до 120–150 °C; утворення вугільно-кисневих комплексів в інтервалі температур від 120–150 °C до 190–360 °C.

Виходячи з викладеного, можна припустити, що при окисненні вугілля в дослідно-промислових і промислових умовах (0,7–23,8 °C) відбувається переважно утворення пероксидів, а при його лабораторному окисненні (140 °C), коли тепло підводиться ззовні – розпад пероксидів і утворення вугільно-кисневих комплексів.

Отже, процеси окиснення вугілля в природних і лабораторних умовах різні.

#### 4.6.2 Зміна технологічних властивостей окисненого вугілля, отриманого з нього коксу та виходу хімічних продуктів коксування

У цій монографії доведено, що якщо вологість при окисненні вугілля зростає однозначно, то зольність, вміст загальної сірки, вихід летких речовин і показник відбиття вітриніту коливаються в межах похибки їх визначення.

При окисненні вугілля знижується дійсна густина вугілля, а також теплота згоряння вугілля.

Аналізуючи зміни пластично-в'язких властивостей вугілля при його окисненні, можна відзначити, що відбувається зниження товщини пластичного шару, індексу Рогу та індексу вільного спучування. Температури розм'якшення ( $t_I$ ), максимального стиснення ( $t_{II}$ ) і максимального розширення ( $t_{III}$ ), які визначаються методом Одібер-Арну, змінюються незначно, однак дилатація ( $b$ ) дослідженого вугілля при окисненні помітно знижується.

При дослідженні зміни пластичних властивостей вугілля марки «Ж» в пластометрі Гізелера встановлено, що окиснення призводить до підвищення температури початкового розм'якшення ( $t_p$ ), зниження температур максимальної плинності ( $t_{max}$ ) і затвердіння ( $t_z$ ), інтервалу пластичності ( $\Delta t$ , °C) і максимальної плинності вугілля ( $F_{max}$ ).

Аналізуючи дані зміни елементного складу, можна чітко констатувати, що окиснення призводить до зниження вмісту вуглецю і зростання вмісту кисню. Вміст водню, азоту і загальної сірки коливаються різноспрямовано, що пов'язано з точністю їх визначення.

З огляду на вищевикладене, показники  $f_a$ ,  $cA$  також змінюються різноспрямовано. Внаслідок того, що вміст вуглецю і величина дійсної густини вугілля при його окисненні знижуються, при цьому відбувається також зниження атомного співвідношення Н/С, числа вуглеводневих кілець на 1 атом вуглецю (R/C), а також зростання молярного об'єму, що припадає на 1 моль вуглецю ( $M_c/d_r^d$ ).

Використання окисненого в лабораторних і дослідно-промислових умовах вугілля в шихті для коксування однозначно призводить до зниження

виходу коксу, смоли, сирого бензолу, сірководню, а також зростанню виходу вуглекислого газу і пірогенетичної вологи.

Представляє науковий і практичний інтерес зіставити дані щодо зміни (в % відносних до початкового значення) спікливості окисненого вугілля і механічної міцності, отриманого з шихт з його участю, коксу. Як і в розділі 3, оцінка зміни прогнозованих змін якості коксу проводилася на основі введення 10 % частково окисненого вугілля різної стадії метаморфізму (табл. 4.27).

Ці дані свідчать, що окиснення вугілля в інтервалі температур від 12 до 140 °C призводить до зниження товщини його пластичного шару.

Однак необхідно відзначити, що при окисненні вугілля різних марок в лабораторних умовах за температурою 140 °C зниження товщини пластичного шару складає 23,1–100 %, в той час як в більш сприятливих природних умовах 3,6–30,8 %.

Можна відзначити, що введення в вугільні шихти окисненого в лабораторних умовах (140 °C) вугілля призводить до погіршення якості коксу як за показником подрібнюваності ( $P_{25}$ ), так і стирання ( $I_{10}$ ). Зміна зазначених показників становить 0,2–0,9 % і 1,8–5,4 %.

Застосування в шихті для коксування окисненого в природних умовах вугілля призводить до зниження якості коксу: 0,1–3,8 % і 0,1–3,5 % відповідно за показниками  $P_{25}$  ( $I_{40}$ ) і  $I_{10}$  ( $I_{10}$ ).

При використанні в шихті окисненого в природних умовах жирного вугілля спостерігається деяке поліпшення якості коксу: на 0,2–0,7 і 0,7–1,2 % за показниками  $I_{40}$  і  $I_{10}$ . Пояснення цьому факту приведено в розділі 4 цієї монографії.

Аналіз отриманих в розділі 3 даних дозволяє зробити висновок, що при введенні в шихту окисненого вугілля показники CRI і CSR отриманого з нього коксу незначно погіршуються, що пояснюється збільшенням частки реакційно-нестійкої ізотропної складової текстури за рахунок зниження частки анізотропної.

Таблиця 4.27 – Відносна зміна спікливості і коксівності досліджуваного вугілля при його окисненні

Марка, країна	Температура окиснення, °С		Товщина пластичного шару, мм	Механічна міцність, %	
	інтервал	середня		$\Pi_{25} (I_{40})$	$I_{10} (I_{10})$
Г, Україна	–8... +23	5,1	–21,1	–1,7	1,9
Г, Україна	+17... +33	23,8	–6,3	–1,5	1,6
Г, Україна	+140	140	–45,5	–0,9	5,4
Г, РФ	+140	140	–23,1	–0,9	5,4
Ж, Україна	–7... +24	5,9	–30,8	0,2	–1,2
Ж, Україна	+2... +28	18,5	–20,0	0,7	–0,7
Ж, Україна	+60	60	–14,3	–	–
Ж, Україна	+140	140	–35,3	–0,9	4,0
К, Україна	–12... +16	0,7	–	–0,2	0,4
К, Україна	–1... +22	7,3	–20,0	–0,2	1,5
К, Україна	+8... +29	20,0	–10,0	–0,1	0,1
К, Україна	+140	140	–53,8	–0,2	3,6
ПС, Україна	–8... +22	3,6	–26,7	–2,4	3,5
ПС, Україна	+5... +32	19,5	–	–3,8	3,2
ПС, Україна	+140	140	>–50,0	–0,3	1,8
КСН, РФ	+140	140	–100,0	–0,5	1,8

Виходячи з викладеного, можна зробити висновок, що в процесі окиснення вугілля за температурою в діапазоні 12–140 °С відбувається односпрямована зміна його технологічних властивостей, виходу з нього коксу і найбільш цінних хімічних продуктів коксування (смола, бензол), а також показників CRI і CSR коксу, отриманого з шихт за його участю.

Варто відзначити, що за температури 140 °С процеси окиснення проходять в більш «жорсткому» режимі, що позначається, зокрема, на більш

помітному погіршенні спікливості вугілля, вираженої показником товщини пластичного шару  $y$ .

Те ж можна відзначити і щодо механічної міцності коксу: дослідження, спрямовані на визначення впливу ступеня окиснення вугілля, на якість отриманого з шихт за його участю коксу, необхідно проводити тільки за температурою нижче  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



## Висновки за розділом 4

1. Процес природного окиснення вугілля при його зберіганні в штабелях відкритого складу задовільно описується узагальненим рівнянням кінетики гетерогенних реакцій Аврамі-Єрофєєва. Аналіз графічних і математичних залежностей показав, що як в літній, так і в зимовий час в залежності від ступеня метаморфізму константа швидкості окиснення вугілля істотно змінюється, а мінімальними значеннями константи швидкості окиснення характеризується вугілля середньої стадії метаморфізму з  $V^{daf}=26-30$  %. Розраховані величини енергії активації вугілля різної стадії метаморфізму ( $V^{daf}=9,9-39,3$  %) в інтервалі температур  $12-33$  °C; максимальним значенням енергії активації процесу окиснення характеризується жирне вугілля з  $V^{daf}=28,3$  %.

2. Зміна товщини пластичного шару в процесі природного окиснення вугілля різних марок при його зберіганні в штабелях відкритого складу має складний нелінійний характер і проходить в 2 етапи. На першому етапі зберігання відбувається різке зниження спікливості вугілля, після чого, на другому етапі, цей процес сповільнюється. Показано, що швидкість досягнення точки переходу від I до II етапу в літню пору значно вища, ніж в зимовий, причому, в зимовий час значення швидкості його досягнення практично не залежить від ступеня метаморфізму вугілля. У літній же час ця швидкість для добреспікливого вугілля значно менше. Встановлено наявність двох груп вугілля, що розрізняється швидкістю досягнення ними точки переходу від I до II етапу: Г і ПС; К і Ж.

3. Встановлено, що вугілля марок Г, К і ПС при зберіганні на складах втрачає свою коксівність, причому найбільш різко погіршується стираність, отриманого з нього коксу, що є наслідком зниження міцності речовини коксу, що складає стінки пор. Вугілля марки Ж при зберіганні на складі протягом до 200 діб покращує свою коксівність, як за показником подрібнюваності  $I_{40}$ , так і за стиранням  $I_{10}$ . Запропоновано гіпотезу, що поліпшення коксівності жирного

вугілля при його природному окисненні відбувається внаслідок збільшення в'язкості пластичної маси, яка утворюється окисненням вугіллям. Встановлено, що в ході окиснення відбувається зниження величини дійсної густини вугілля, атомного співвідношення Н/С і числа вуглеводневих кілець, що припадають на 1 атом вуглецю; молярний об'єм, який припадає на 1 моль вуглецю, при цьому, збільшується. Розвинуто положення про те, що насичення жирного вугілля киснем в процесі його окиснення призводить до підвищення в'язкості пластичної маси з одночасним збільшенням обсягу газів, що утворюються, що, в кінцевому підсумку, веде до зростання величини тиску розпирання. Експериментально доведено, що окиснення жирного вугілля за температурою 60 °С в лабораторних умовах призводить до зростання величини його тиску розпирання: протягом ~28,3 діб з 5,2 до 30,0 кПа. В результаті відбувається деяке поліпшення якості коксу.

4. Підвищення температури вугілля в штабелі відкритого складу вугілля незалежно від ступеня метаморфізму і періоду зберігання (літній або зимовий) можна розділити на 2 стадії: інтенсивного росту і уповільнення підйому температури. Більш високу температуру (~45 °С) закінчення першої стадії підйому температури в літній період, ніж в зимовий (~30 °С), можна пояснити тим, що в зимовий час відбувається більш інтенсивне відведення тепла крізь засип в штабелі в атмосферу.

5. Встановлено, що тривалість періоду закінчення першої стадії підйому температури, а також швидкість її досягнення перебувають в кореляційній залежності від ступеня метаморфізму вугілля, вираженої вмістом летких речовин.

6. Встановлено, що граничні строки зберігання вугілля різної стадії метаморфізму, визначені на підставі досліджень кінетичних параметрів окиснення, динаміки зміни показників спікливості, коксівності і температури вугілля в штабелях значно різняться. Показано, що для вугілля марок Г і ПС зміна спікливості і коксівності відбувається раніше або одночасно з переходом на стадію інтенсивного окиснення, причому погіршення коксівності

відбувається раніше істотного зниження спікливості. У вугіллі марок Ж і К суттєва зміна спікливості і коксівності відбувається на стадії інтенсивного окиснення, причому швидкість погіршення спікливості помітно перевищує швидкість зміни коксівності.

7. Запропоновано в якості основного критерію при визначенні граничного терміну зберігання вугілля використовувати показники коксівності, внаслідок того, що саме вони визначають якість основного продукту коксохімічного виробництва – металургійного коксу.

Рекомендовані граничні терміни зберігання вугілля на відкритих і закритих вугільних складах основних коксівних марок: Г – 30 і 60; Ж – 95 і 105; К – 80 і 95; ПС – 20 і 30, відповідно в літній і зимовий періоди.

Розроблені науково-обґрунтовані граничні терміни зберігання вугілля, які внесені до нових Правил технічної експлуатації коксохімічних підприємств (2017 р.).

8. Окиснення вугілля, з метою проведення досліджень з оцінки впливу ступеня його окиснення на технологічні властивості, вихід з нього коксу і хімічних продуктів коксування, а також механічну і «гарячу» міцність коксу, отриманого з шихт з його участю, необхідно проводити за температурою нижче 60 °С.

## РОЗДІЛ 5

### ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ З ВИКОРИСТАННЯ ОКИСНЕНОГО ВУГІЛЛЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ДОМЕННОГО КОКСУ.

#### 5.1 Вплив окиснення на флотаційні властивості вугілля

В останні роки в сировинну базу вуглезабагачувальних фабрик України (зокрема, збагачувальної фабрики ПрАТ «АКХЗ») входить імпордне вугілля, що добувається, в основному, відкритим способом. Дрібні класи такого вугілля внаслідок тривалих перевезень найчастіше окиснені [180, 302]. У зв'язку з цим, було доцільним дослідити вплив окиснення на флотуємість вугілля і запропонувати конкретні рекомендації по реагентному режиму флотації шламів різного ступеня окиснення.

З огляду на той факт, що вуглезабагачувальна фабрика ПрАТ «АКХЗ» має можливість і збагачує вугілля індивідуально (не в складі суміші), дослідження щодо підвищення виходу флотоконцентрату з частково окисненого вугілля має важливе практичне значення.

Були проведені дослідження з визначення флотуємості шламів імпортного незбагаченого вугілля різного ступеня окиснення, що входить в сировинну базу вуглезабагачувальної фабрики ПрАТ «АКХЗ».

У табл. 5.1, 5.2 наведені технологічні властивості і петрографічна характеристика дослідженого вугілля, які визначалися після його збагачення. Для дослідження обрані 9 проб вугілля марок Г, ГЖП, Ж, К і КС, що поставляються з РФ і Казахстану.

Досліджене вугілля характеризується широким інтервалом показників якості. Зокрема, вихід летких речовин змінюється від 21,8 до 41,6 %; товщина пластичного шару від 5 до 24 мм.

Таблиця 5.1 – Технологічні властивості досліджуваного вугілля (у збагаченому вигляді)

Постачальник	Марка	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм	
		$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	$x$	$y$
Розріз «Новоказанський», РФ	Г	3,9	0,56	41,6	40	10
ш. «Большевiк», РФ	Г	7,3	0,42	38,4	41	11
ш. «Воргашорська», РФ	ГЖП	7,0	0,51	36,9	32	13
«Казвугiлля», Казахстан	Ж	9,3	0,80	32,9	28	<6
«Тамсаш», РФ	Ж	9,2	0,93	34,0	19	24
ТОВ «ЕСЕП», РФ	Ж	16,8	0,47	24,6	28	<6
Розріз «Юнiягинський», РФ	К	7,1	0,68	24,0	29	18
Розріз «Нерюнгринський», РФ	К	13,3	0,59	22,9	17	15
Розріз «Червоний Брод», РФ	КС	7,5	0,27	21,8	30	5

Таблиця 5.2 – Петрографічна характеристика досліджуваного вугілля (у збагаченому вигляді)

Постачальник	Марка	Показник відбиття впірнігу, %	Петрографічний склад, %					
			$R_0$	$V_t$	$S_v$	$I$	$L$	$\Sigma OK$
Розріз «Новоказанський», РФ	Г	0,59		88	1	10	1	11
ш. «Большевiк», РФ	Г	0,74		86	1	11	2	12
ш. «Воргашорська», РФ	ГЖП	0,76		74	1	23	2	24
«Казвугiлля», Казахстан	Ж	1,00		98	0	0	2	0
«Тамсаш», РФ	Ж	1,02		98	0	0	2	0
ТОВ «ЕСЕП», РФ	Ж	1,03		54	1	43	2	44
Розріз «Юнiягинський», РФ	К	1,22		74	1	25	0	26
Розріз «Нерюнгринський», РФ	К	1,51		99	0	1	0	1
Розріз «Червоний Брод», РФ	КС	1,13		18	4	78	0	81

Показник відбиття вітриніту в дослідженому вугіллі коливається в межах від 0,59 до 1,51 %, охоплюючи практично весь ряд метаморфізму кам'яного вугілля. Кількість мацeralов групи інертиніту у більшості вугілля вкладається в інтервал від 0 до 25 % і лише у вугілля ТОВ «ЕСЕП» і розрізу «Червоний Брод» воно становить 43 і 78 % відповідно.

У табл. 5.3-5.5 наведені показники окиснення, гранулометричного і фракційного складу класів менше 0,5 мм дослідженого вугілля. Дані табл. 5.3 свідчать, що зольність, середній діаметр і показник окиснення досліджених шламів коливалися в досить в широких межах.

Коливання величини середнього діаметра класу менше 0,5 мм обумовлено значною мірою наявністю різної кількості ультратонких фракцій менш 0,071 мм, вміст яких змінюється в межах 11,8–38,1 %. Цей клас практично не флотується, що позначається на ефективності флотації класу менше 0,5 мм в цілому.

Флотаційний поділ проводили в лабораторній флотомашині (обсяг камери 1 дм<sup>3</sup>; швидкість обертання імпелеру 2100 об/хв; витрата повітря 5,6 дм<sup>3</sup>/с). Густина пульпи становила 100 г/дм<sup>3</sup>.

Представлені в табл. 5.6 результати флотуємсті відсіву деякого вугілля реагентом УР-410 свідчать, що в сильно-окисненому вугіллі ( $\Delta t > 9$  °С) Казвугілля, Тамсаш і ТОВ «ЕСЕП» флотаційного поділу взагалі не відбувалося. Для іншого вугілля оптимальний режим флотаційного поділу підбирали шляхом зміни кількості використовуваного реагенту.

Внаслідок того, що реагент УР-410 виявився неефективним по відношенню до окисненого вугілля, розробили реагентний режим збагачення вугілля різного ступеня окиснення з використанням інших флотореагентів.

Як флотореагенти використовували: реагент комплексної дії ФНУ, а також збирач – гас, піноутворювачі – масло ПІД, Т-80, кубові залишки бутилового спирту (КЗБС) і композиційний реагент (ВРХ)

Таблиця 5.3 – Зольність, середній діаметр і показник окиснення класу менш 0,5 мм досліджуваного вугілля

Постачальник	Марка	$A^d$ , %	$d_{\text{сер}}$ , мм	$\Delta t$ , °C
Розріз «Новоказанський», РФ	Г	30,4	0,23	23,0
ш. «Большевик», РФ	Г	13,6	0,21	9,5
ш. «Воргашорська», РФ	ГЖП	19,2	0,20	6,0
«Казвугілля», Казахстан	Ж	32,2	0,18	25,0
«Тамсаш», РФ	Ж	23,6	0,22	11,5
ТОВ «ЕСЕП», РФ	Ж	32,5	0,22	25,0
Розріз «Юн्याгинський», РФ	К	14,7	0,21	5,0
Розріз «Нерюнгринський», РФ	К	14,7	0,25	9,0
Розріз «Червоний Брод», РФ	КС	18,3	0,17	3,5



Таблиця 5.4 – Гранулометричний склад класу менш 0,5 мм досліджуваного вугілля

Крупність, мм	Розріз «Новоказанський»		шахта «Большевік»		шахта «Воргашорська»		«Казвугілля»		«Тамсаш»		ТОВ «ЕСЕП»	
	$\gamma$ , %	$A^d$ , %	$\gamma$ , %	$A^d$ , %	$\gamma$ , %	$A^d$ , %	$\gamma$ , %	$A^d$ , %	$\gamma$ , %	$A^d$ , %	$\gamma$ , %	$A^d$ , %
0,2–0,5	50,0	35,2	45,0	11,8	47,6	16,5	33,3	29,8	47,7	20,7	47,0	29,8
0,071–0,2	35,0	26,0	35,0	11,9	14,3	19,0	38,5	35,1	38,2	21,6	31,5	34,5
<0,071	15,0	24,6	20,0	20,6	38,1	22,7	28,2	41,1	14,1	37,7	21,5	35,3
Всього	100,0	30,4	100,0	13,6	100,0	19,2	100,0	32,2	100,0	23,6	100,0	32,5

Продовження табл. 5.4

Крупність, мм	Розріз «Юн्याгинський»		Розріз «Нерюнгринський»		Розріз «Червоний Брод»	
	$\gamma$ , %	$A^d$ , %	$\gamma$ , %	$A^d$ , %	$\gamma$ , %	$A^d$ , %
0,2–0,5	45,0	17,1	56,8	12,8	30,0	14,7
0,071–0,2	30,0	14,1	31,4	15,3	35,0	17,2
<0,071	25,0	11,3	11,8	22,2	35,0	22,3
Всього	100,0	14,7	100,0	14,7	100,0	18,3

Таблиця 5.5 – Фракційний склад класів менш 0,5 мм досліджуваного вугілля

Густина, кг/м <sup>3</sup>	Розріз «Новоказанський»		шахта «Большевік»		шахта «Воргашорська»		«Казвугілля»		«Тамсаш»		ТОВ «ЕСЕП»	
	γ, %	A <sup>d</sup> , %	γ, %	A <sup>d</sup> , %	γ, %	A <sup>d</sup> , %	γ, %	A <sup>d</sup> , %	γ, %	A <sup>d</sup> , %	γ, %	A <sup>d</sup> , %
<1500	57,0	11,6	88,3	7,7	79,6	9,9	36,7	12,9	59,3	10,2	37,6	9,6
1500–1800	23,2	39,9	5,0	39,9	8,0	20,6	23,3	27,5	17,3	27,1	33,1	26,5
>1800	19,8	73,4	6,7	71,7	12,4	77,8	40,0	60,0	20,7	50,2	29,3	68,2
Всього	100,0	30,4	100,0	13,6	100,0	19,2	100,0	32,2	100,0	23,6	100,0	32,5

Продовження табл. 5.5

Густина, кг/м <sup>3</sup>	Розріз «Юн्याгинський»		Розріз «Нерюнгринський»		Розріз «Червоний Брод»	
	γ, %	A <sup>d</sup> , %	γ, %	A <sup>d</sup> , %	γ, %	A <sup>d</sup> , %
<1500	84,4	6,6	88,6	10,3	77,6	7,9
1500–1800	6,0	27,4	5,2	28,7	9,5	27,6
>1800	9,6	78,0	6,2	66,4	12,9	74,0
Всього	100,0	14,7	100,0	14,7	100,0	18,3

Таблиця 5.6 – Результати флотуємості відсівів розміром менш 0,5 мм реагентом  
УР-410

Витрати реагента, г/т	Флотоконцентрат		Зольність відходів флотації, %	Вилучення горючої маси в концентрат, %
	$\gamma$ , %	$A^d$ , %		
Розріз «Червоний Брод» ( $\Delta t=3,5$ °C)				
1300	50,0	6,7	29,9	57,1
1500	63,9	7,0	38,3	72,7
2000	81,9	8,5	62,6	91,7
ш. «Воргашорська» ( $\Delta t=6,0$ °C)				
1500	61,0	5,9	40,0	71,3
2000	71,3	6,4	51,2	82,6
2500	79,6	9,9	55,4	88,8
ш. «Большевік» ( $\Delta t=9,5$ °C)				
1300	80,2	5,6	45,5	87,5
1500	81,0	5,9	45,9	88,1
2000	84,9	7,2	48,9	91,1
«Тамсаш» ( $\Delta t=11,5$ °C)				
1500–3000	Немає флотуємості			
«Казвугілля» ( $\Delta t=25,0$ °C)				
1500–3000	Немає флотуємості			
ТОВ «ЕСЕП» ( $\Delta t=25,0$ °C)				
1500–3000	Немає флотуємості			

У табл. 5.7 наведені деякі фізико-хімічні властивості наведених реагентів.

У табл. 5.8 наведені результати флотуємості відсіву розміром менш 0,5 мм для шламів різного ступеня окиснення, з аналізу яких видно, що з підвищенням ступеня окиснення поверхні знижується ефективність

флотореагентів, що знаходить відображення у зменшенні виходу і підвищенні зольності флотоконцентрату і ступеня вилучення горючої маси.

Таблиця 5.7 – Фізико-хімічні властивості флотаційних реагентів

Показник	Флотореагент				
	КРС	КЗБС	Т-80	Масло ПІД	ФНУ
Густина, т/м <sup>3</sup> , за температурою 20 °С, не вище	0,890	0,867	1,120	0,980– 1,020	1,030
Температура займання в закритому тиглі, °С, не нижче	45	80	130	64	Немає даних
Температура застигання, °С, не вище	–20	–28	–30	–17	Немає даних

Як видно з даних табл. 5.8, найбільш ефективними реагентами при флотаційному розділенні навіть окисненого вугілля є збирач гас і піноутворювач КЗБС.

Можна зіставити флотаційну активність реагентів на трьох рівнях окиснення вихідного вугілля.

У разі флотації класу менш 0,5 мм вугілля розрізу «Юн'ягінський» ( $\Delta t=5,0$  °С) перехід на суміш гасу і КЗБС дозволило підвищити вихід флотоконцентрату з 43,7 до 77,3 % при збільшенні зольності відходів з 20,7–20,8 до 40,6 %.

При флотації класу менш 0,5 мм вугілля розрізу «Нерюнгринський» ( $\Delta t=9,0$  °С) перехід на суміш гасу і КЗБС підвищило вихід концентрату з 43,1 до 76,6 % при збільшенні зольності відходів з 22,6 до 37,2 %.

При флотації класу менш 0,5 мм вугілля розрізу «Новоказанський» ( $\Delta t=23,0$  °С) перехід на суміш гасу і КЗБС дозволив запустити процес флотації і

допомогтися виходу флотоконцентрату, рівного 58,8 % при зольності відходів на рівні 63,5 % .

Таблиця 5.8 – Результати флотуємості шламів крупністю менше 0,5 мм

Найменування та витрати (г/т) реагентів		Флотоконцентрат		Зольність відходів, $A^d$ , %	Вилучення горючої маси в к-т, %
збирач	піноутворювач	$\gamma$ , %	$A^d$ , %		
Розріз «Юн'ягинський» ( $\Delta t=5,0$ °C)					
ФНУ (2000)		43,7	7,2	20,8	48,1
Гас (2000)	Масло ПІД (100)	46,1	7,2	21,1	50,2
Гас (2000)	Т-80 (50)	77,0	7,0	40,5	83,9
Гас (2000)	КРС (100)	75,2	6,9	38,4	82,1
Гас (2000)	КЗБС (100)	77,3	7,1	40,6	84,2
Розріз «Нерюнгринський» ( $\Delta t=9,0$ °C)					
ФНУ (2000)		43,4	6,5	22,6	48,1
Гас (2000)	Масло ПІД (100)	55,8	7,6	25,7	61,1
Гас (2000)	Т-80 (50)	57,9	7,8	26,3	63,2
Гас (2000)	КРС (100)	71,0	8,4	33,2	77,1
Гас (2000)	КЗБС (100)	76,6	9,0	37,2	82,6
Розріз «Новоказанський» ( $\Delta t=23,0$ °C)					
ФНУ (2000)		Флотації немає			
Гас (2000)	Масло ПІД (100)	Флотації немає			
Гас (2000)	Т-80 (50)	50,9	6,5	55,2	68,4
Гас (2000)	КРС (100)	52,4	8,0	63,0	69,3
Гас (2000)	КЗБС (100)	58,8	7,2	63,5	78,4

З урахуванням викладеного, можна зробити висновок, що облік окиснення вугілля в системі контролю якості що надходить на флотацію дозволить оперативно коригувати процес збагачення шляхом підбору

ефективних реагентів для підвищення виходу концентрату і зольності відходів флотації.

Збагачене таким чином вугілля, необхідно використовувати в процесі коксування з урахуванням його технологічних особливостей (спікливість і т.п.) або в якості сировини для спалювання на ТЕС.

## **5.2 Вплив окиснення на насипну густину вугілля**

Згідно [59] насипна густина – це відношення маси свіжонасипного вугілля до його об'єму, яке визначається в встановлених умовах заповнення ємності.

У спеціальній літературі досить широко висвітлені питання впливу різних чинників на насипну густину вугілля. В основному це стосується вологості, зольності і гранулометричного складу [65, 303–305].

З метою кількісного визначення впливу окиснення на насипну густину вугілля проведені спеціальні дослідження на коксохімічному виробництві «АрселорМіттал Кривий Ріг» [306–308].

Вуглепідготовчий цех коксохімічного виробництва має в своєму складі закритий вугільний склад, який складається з 68 бункерів ємністю 2500 т кожен, згрупований в три черги.

Визначення насипної густини в силосі здійснювали наступним чином. У спорожнений силос закритого складу завантажувався вугільний концентрат (~10 вагонів), маса якого фіксувалася за допомогою стрічкових ваг; проводилися виміри висоти завантаження вугілля в силосі в шести точках за допомогою шнура з вантажем (лота), після чого по градувальній таблиці визначали обсяг, який воно займало в силосі даними концентратом. Насипну густину концентрату розраховували як відношення його маси до займаного об'єму. Після цього в силос завантажували наступну партію вугільного концентрату (~10 вагонів), робили замір об'єму і вираховували насипну

густину сумарної кількості вугілля і т.д., по можливості, до повного заповнення силосу.

У таблиці 5.9 наведені результати прямих визначень насипної густини вугільних концентратів в силосах. Аналізуючи ці дані, можна констатувати, що дослідження проводилися в 7 силосах закритого вугільного складу.

Маса вугільних концентратів варіювалася від 614 до 2384 т при обсязі заповнення силосів відповідно від 642 до 2539 м<sup>3</sup>.

Одночасно зі закачуванням вугілля в силос проводився відбір проб для визначення вологості, зольності, показника окиснення, гранулометричного складу і насипної густини в малому апараті [309].

Методика визначення насипної густини вугільних концентратів та вугільної шихти, фактичної вологості та крупності в малому апараті заснована на визначенні маси вугілля, що заповнив мірний контейнер ( $V=0,01$  м<sup>3</sup>) апарату після скидання з висоти 2000 мм.

У таблицях 5.10–5.12 наведені дані технічного, пластометричного, петрографічного і ситового аналізів, значення насипної густини, визначеної в малому апараті ( $BD^r_m$ ) і силосі ( $BD^r_c$ ), а також показника окиснення ( $\Delta t$ ) відібраних вугільних концентратів. Вони свідчать, що досліджувалася вибірка, що характеризується широким інтервалом значень показників якості вугілля.

Такий широкий інтервал показників якості вугілля викликаний необхідністю залучення в сировинну базу підприємства зарубіжного вугілля (ЦЗФ «Східна», ЦЗФ «Північна») і вугілля «малих» підприємств (компанія «Укркокс»), які, особливо останні, нестабільні за своїми технологічними характеристиками.

Таблиця 5.9 – Результати прямого визначення насипної густини вугільних концентратів в силосах закритого складу ВПЦ

КХВ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

Постачальник	Марка за посвідченням	Номер силоса	Номер заміра	Маса концентрату, $m$ , т	Об'єм концентрату в силосі, $V$ , $m^3$	Насипна густина концентрата в силосі, $BD^r_c$ , $t/m^3$
Компанія «Укркокс»	Ж	4	1	655,0	679,2	0,964
			2	1557,0	1609,2	0,968
			3	2384,0	2539,0	0,939
		5	1	658,0	672,0	0,979
			2	1310,0	1328,2	0,986
			3	2315,0	2200,7	1,052
		40	1	788,0	867,9	0,908
			2	1329,0	1388,0	0,958
		34	1	673,0	779,4	0,864
ЦЗФ «Київська»	Ж		2	2013,0	2163,8	0,930
ЦЗФ «Східна»	К+КП+КЖ	47	1	677,0	794,4	0,852
			2	1024,0	1132,0	0,905
ЦЗФ «Донецксталь-МЗ»	К	32	1	614,0	642,0	0,956
			2	2061,0	2167,3	0,951
ЦЗФ «Північна» (ш. Березовська)	К	37	1	659,0	739,0	0,892
			2	2195,0	2308,5	0,951



Таблиця 5.10 – Технологічні властивості вугільних концентратів КХВ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

№	Поставщик	Марка за посвідченням	Технічний аналіз, %					Пластометричні показники, мм		Середній показник відбиття витривалості, %	Показник окиснення, °C	Насипна густина, т/м³	
			$W^r_t$	$W^a$	$A^d$	$S^d_t$	$V^{daf}$	$x$	$y$			$BD^r_m$	$BD^r_c$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Компанія «Укркокс»	Ж	6,6	1,2	8,6	3,12	37,5	21	18	0,88	1,0	0,875	-
2	Компанія «Укркокс»	Ж	18,8	13,0	12,0	0,93	28,0	20	0	1,47	53,5	0,975	-
3	Компанія «Укркокс»	Ж	10,1	1,0	7,8	1,74	32,6	1	27	1,04	1,0	0,872	-
4	Компанія «Укркокс»	Ж	12,2	5,7	4,4	0,84	34,0	41	0	0,80	21,0	0,890	0,964
5	Компанія «Укркокс»	Ж	21,9	13,2	14,9	1,13	36,9	38	0	1,43	40,5	0,910	0,979
6	Компанія «Укркокс»	Ж	15,5	1,7	15,4	2,01	33,5	37	20	0,97	10,0	0,870	0,958
7	ЦЗФ «Київська»	Ж	10,0	6,6	11,2	1,83	30,9	40	7	1,25	17,5	0,894	0,930
8	ЦЗФ «Східна»	КЖ-К-КП	8,6	1,0	9,3	0,58	24,4	25	18	1,13	7,0	0,844	0,852
9	ЦЗФ «Східна»	КЖ-К-КП	8,2	1,4	11,6	0,61	24,7	21	13	1,16	5,0	0,870	-

Продовження табл. 5.10

	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
10	ЗФ «Донецксталь-МЗ»	К	7,0	1,4	9,3	0,83	29,1	15	13	1,06	6,0	0,862	0,956
11	ЗФ «Донецксталь-МЗ»	К	8,7	1,5	8,3	0,80	28,7	17	13	1,09	7,0	0,872	0,951
12	ЗФ «Донецксталь-МЗ»	К	7,6	1,5	8,7	0,73	28,8	13	11	1,10	5,0	0,855	-
13	Компанія «Укркокс»	К	23,3	11,4	11,6	0,71	30,4	27	0	1,55	54,0	0,923	-
14	ЦЗФ «Північна»	К	11,7	1,1	9,5	0,60	22,6	30	12	1,13	4,0	0,865	0,892
15	ЦЗФ «Північна»	К	10,1	0,7	14,4	0,42	23,9	26	11	1,15	2,0	0,831	-
16	ЦЗФ «Північна»	К-КП-ПС	8,8	1,0	9,4	0,44	21,1	26	13	1,20	2,0	0,855	-

Таблиця 5.11 – Петрографічна характеристика вугільних концентратів КХВ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

№	Постачальник	Марка за посвідченням	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %							Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізма вітриніта, %					
											0,50 - 0,65					0,66 - 0,90
			Марки вугілля, які умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту								ДГ	Г	Ж	К	ПС	П
			$V_t$	$S_v$	$I$	$L$	$\Sigma OK$	$R_o$	10		11	12	13	14	15	
1	2	3	4	5	6	7	8	9		10	11	12	13	14	15	
1	Компанія «Укркокс»	Ж	91	0	6	3	6	0,88		3	56	41	0	0	0	
2	Компанія «Укркокс»	Ж	94	0	6	0	6	1,47		0	3	18	22	34	23	
3	Компанія «Укркокс	Ж	92	0	6	2	6	1,04		0	1	99	0	0	0	
4	Компанія «Укркокс»	Ж	89	0	8	3	8	0,80		2	92	6	0	0	0	
5	Компанія «Укркокс»	Ж	91	0	6	3	6	1,43		6	24	27	0	0	43	
6	Компанія «Укркокс»	Ж	91	0	7	2	7	0,97		0	23	72	5	0	0	
7	ЦЗФ «Київська»	Ж	92	0	6	2	6	1,25		0	35	65	0	0	0	
8	ЦЗФ «Східна»	КЖ-К-КП	71	0	26	3	26	1,13		0	0	75	18	7	0	

## Продовження таблиці 5.11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
9	ЦЗФ «Східна»	КЖ-К-КП	74	0	25	1	25	1,16	0	1	72	21	6	0
10	ЗФ «Донецксталь-МЗ»	К	83	1	13	3	14	1,06	0	0	90	10	0	0
11	ЗФ «Донецксталь-МЗ»	К	86	1	11	2	12	1,09	0	0	89	11	0	0
12	ЗФ «Донецксталь-МЗ»	К	74	0	25	1	25	1,16	0	0	73	27	0	0
13	Компанія «Укрюкс»	К	94	0	9	0	9	1,55	0	4	16	12	22	46
14	ЦЗФ «Північна»	К	39	1	60	0	61	1,13	0	0	77	23	0	0
15	ЦЗФ «Північна»	К	48	1	51	0	52	1,15	0	0	70	30	0	0
16	ЦЗФ «Північна»	К-КП-ПС	47	1	51	1	52	1,20	0	0	44	47	8	1

Таблиця 5.12 – Гранулометричний склад вугільних концентратів КХВ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

№	Постачальник	Марка	Гранулометричний склад (мм), %										Серед- ній діаметр, мм	
			>50	25-50	13-25	6-13	3-6	1-3	0,5-1	0,2-0,5	0,07-0,2	<0,07		0-3
1	Компанія «Укркокс»	Ж	1,1	7,8	12,3	15,6	15,9	21,4	7,8	11,4	5,6	1,1	47,3	8,83
2	Компанія «Укркокс»	Ж	–	4,0	5,8	12,8	17,6	25,0	7,3	13,9	9,1	4,5	59,8	5,24
3	Компанія «Укркокс	Ж	–	1,1	1,1	5,1	10,7	28,6	15,7	21,9	13,5	2,3	82,0	2,39
4	Компанія «Укркокс»	Ж	2,4	16,7	18,1	22,0	14,6	11,9	3,6	5,6	3,9	1,2	26,2	14,54
5	Компанія «Укркокс»	Ж	8,9	10,7	14,9	13,1	16,4	5,6	11,6	11,6	6,0	1,2	36,0	15,76
6	Компанія «Укркокс»	Ж	–	1,0	2,0	3,4	3,7	9,9	13,3	52,1	11,9	2,7	89,9	1,76
7	ЦЗФ «Київська»	Ж	–	0,9	3,4	11,7	16,9	24,6	10,5	18,8	11,4	1,8	67,1	3,53
8	ЦЗФ «Східна»	КЖ-К-П	1,5	4,6	7,0	11,6	14,3	22,0	9,7	15,8	12,7	0,8	61,0	6,53
9	ЦЗФ «Східна»	К	–	2,2	10,5	19,8	15,4	21,6	8,3	14,1	6,5	1,6	52,1	5,96
10	ЗФ «Донецксталь- МЗ»	К	–	4,7	9,4	17,4	15,4	19,7	7,0	13,7	10,7	2,0	53,1	6,42
11	ЗФ «Донецксталь-МЗ»	К	0,6	7,7	16,2	24,0	14,0	11,6	5,2	10,7	9,4	0,6	37,5	9,66
12	ЗФ «Донецксталь-МЗ»	К	1,7	2,7	6,4	14,5	17,7	26,3	9,6	16,2	4,4	0,5	57,0	6,34
13	Компанія «Укркокс»	К	1,3	2,5	5,4	14,0	19,4	23,4	8,3	12,1	9,0	4,6	57,4	5,74
14	ЦЗФ «Північна»	К	0,0	6,3	10,2	14,9	11,4	16,1	6,6	15,6	16,9	2,0	57,2	6,70
15	ЦЗФ «Північна»	К	–	2,4	4,1	10,1	11,4	22,6	9,0	19,1	18,0	3,3	72,0	3,79
16	ЦЗФ «Північна»	К-КП-С	–	4,7	6,9	12,9	12,1	19,2	8,0	16,8	14,5	4,9	63,4	5,39

Насипна густина ( $BD^r_c$ ) досліджених вугільних концентратів в силосі становила 0,852–0,979 т/м<sup>3</sup>, що значно перевищує як нормовану регламентом вуглепідготовчого цеху на підприємстві 0,75 т/м<sup>3</sup>, так і отримані раніше дані, згідно з якими насипна густина донецького вугілля коливається в інтервалі від 0,60 до 0,85 т/м<sup>3</sup> [59].

При зміні насипної густини завантажуюемого в силос ( $V=2700$  м<sup>3</sup>) вугілля від 0,75 до 0,98 т/м<sup>3</sup> його маса збільшується від 2025 до 2646 т або на 30,7 %. Дана обставина може призводити до руйнування силосів закритого складу вугілля і бункерів дозувального відділення. Подібні випадки неодноразово відзначалися у виробничій практиці.

Необхідно відзначити, що аналізувалася вибірка значень насипної густини вугілля в малому апараті, внаслідок того, що:

- значення насипної густини, які визначені в малому апараті, характеризуються задовільною відтворюваністю;
- обсяг вибірки вугілля зі значеннями насипної густини, які визначені в малому апараті, вдвічі перевищує обсяг вибірки вугілля зі значеннями насипної густини в силосі.

Коефіцієнти парної кореляції досліджених взаємозв'язків наведені в табл. 5.13. Виходячи з наведених в табл. 5.13 даних, можна зробити висновок, що найбільш тісно насипна густина, визначена в малому апараті ( $BD^r_m$ ) корелює з показником окиснення ( $r=0,944$ ), вологою аналітичною ( $r=0,886$ ) і вологою робочою ( $r=0,723$ ).

Згідно [12] значимість коефіцієнта кореляції перевіряється шляхом порівняння абсолютної величини перемноження  $|r|\sqrt{n-1}$  з його критичним значенням ( $H$ ) при заданій надійності ( $P$ ). У таблиці 5.14 наведені значення приведенного вище перемноження для кожного вивченого взаємозв'язку (табл. 5.11). Критичне значення при ймовірності  $P=0,999$  для 16 проб становить 2,87 [310].

Таблиця 5.13 – Коефіцієнти парної кореляції ( $r$ ) досліджених зв'язків

–	$W^r_t$	$W^a$	$A^d$	$S^d_t$	$V^{daf}$	$y$	$R_0$	$\Sigma OK$	$\Delta t$	$d_{сер}$
BD <sup>r</sup> <sub>М</sub>	0,723	0,886	0,146	0,128	0,360	–0,643	0,584	–0,556	0,944	–0,190

Таблиця 5.14 – Значення  $\sqrt{n - \mathbf{1} \cdot |\mathbf{r}|}$  досліджених зв'язків

–	$W^r_t$	$W^a$	$A^d$	$S^d_t$	$V^{daf}$	$y$	$R_0$	$\Sigma OK$	$\Delta t$	$d_{сер}$
BD <sup>r</sup> <sub>М</sub>	2,80	3,43	0,57	0,50	1,39	2,49	2,26	2,15	3,66	0,74

Порівнюючи отримані і табличні значення, можна констатувати, що з імовірністю 0,999 існує взаємозв'язок між  $BD^r_m$  з  $\Delta t$  і  $W^a$ . За отриманими даними були побудовані графіки залежності насипної густини ( $BD^r_m$ ) від показників окиснення ( $\Delta t$ ) і аналітичної вологи ( $W^a$ ), (рис. 5.1–5.2), а в табл. 5.15 наведено математичне описання наведених графічних залежностей та коефіцієнти їх детермінації ( $R_2$ ).

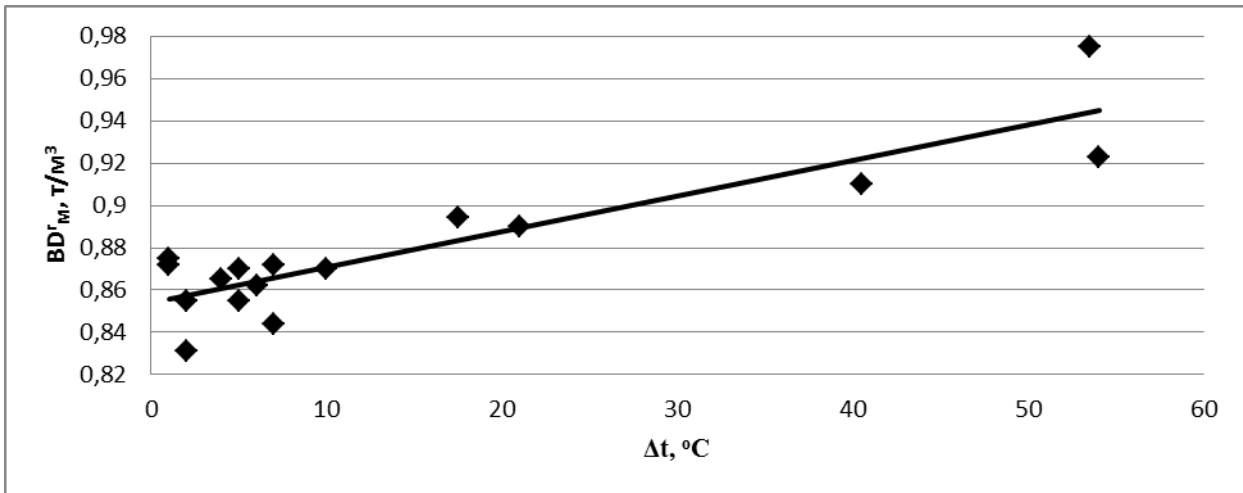


Рис. 5.1 Графік залежності між насипною густиною та показником окиснення вугілля

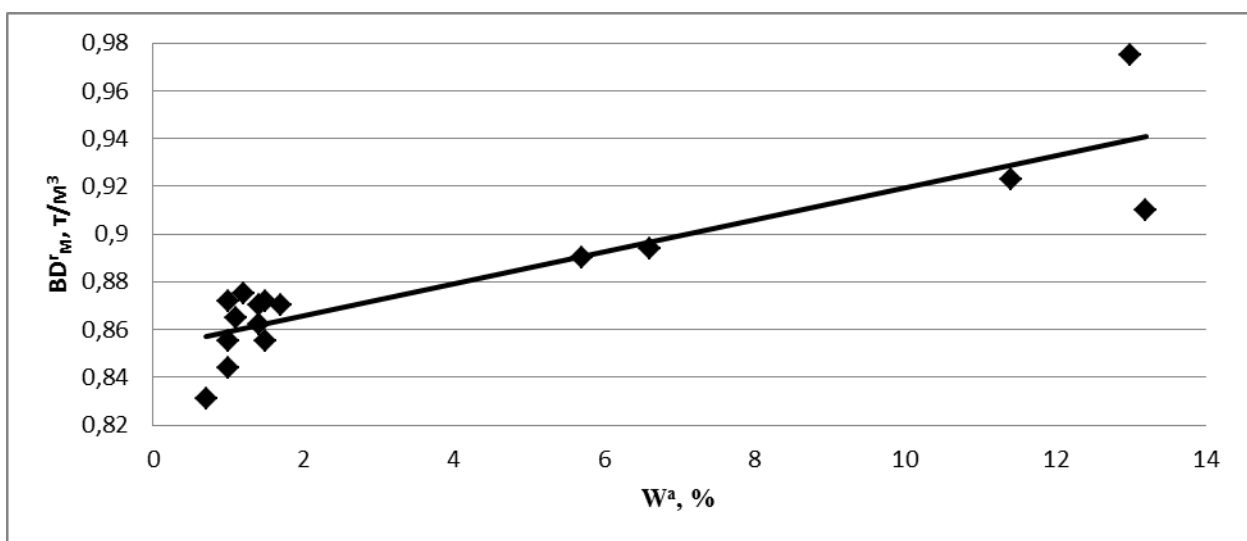


Рис. 5.2 Графік залежності між насипною густиною та аналітичною вологою вугілля



Таблиця 5.15 – Математичні рівняння та коефіцієнти детермінації

Номер рівняння	Вид рівняння	Коефіцієнт детермінації, $R^2$ , %
(5.1)	$BD_M^r = 0,8540 + 0,0017\Delta t$	79,41
(5.2)	$BD_M^r = 0,8525 + 0,0067W^a$	78,57

Зазначене вище узгоджується з нашою і думкою авторів [65, 302] про природу збільшення насипної густини окисненого вугілля. Окиснення вугілля супроводжується зростанням загальної та аналітичної вологи в результаті фізичної і хімічної сорбції її на поверхні вугільних частинок.

На поверхні вугільних частинок вода утворює найтоншу плівку, яка завдяки силам змочування утримує зерна, які знаходяться поруч якби злиплими. По мірі збільшення вологості (окиснення) вугільної маси плівка води на зернах збільшується, сила зчеплення слабшає, що дозволяє зернам рухатися вільніше і укладатися щільніше. В кінцевому підсумку це призводить до збільшення насипної густини вугільних концентратів в силосах.

Висловлена думка повністю збігається з результатами проведених раніше досліджень, в яких встановлено факт одночасного збільшення насипної густини та вологості вугілля при  $W^r_t > 8-10\%$  [59].

Крім того, окиснене вугілля характеризується наявністю великої кількості полярних кисневмісних функціональних груп, здатних утворювати водневі зв'язки, внаслідок чого, збільшується щільність упаковки зерен вугілля в засипу.

З урахуванням того факту, що окиснення може призвести до істотного збільшення насипної густини вугілля, при відсутності можливості виміру маси вугілля, що завантажується і значення його окиснення  $\Delta t > 6\text{ }^\circ\text{C}$ , рекомендується заповнювати силос не більше 80 % за обсягом.

На ПрАТ «АКХЗ», КХВ ПрАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» і КХВ ПрАТ «Євраз-Дніпропетровський завод ім. Петровського» проведені спеціальні

роботи і розроблені Інструкції з обліку залишків вугільних концентратів в силосах закритого складу вугілля і дозувального відділення [311, 312].

### **5.3 Вдосконалення підготовки окисненого вугілля до коксування**

У табл. 5.16 наведені дані технічного аналізу і показники окиснення класів крупності вугільного концентрату ш/у «Покровське» після його зберігання протягом 4 місяців на відкритому майданчику ДП «УХІН» (розділ 3 цієї монографії).

Дані табл. 5.16 свідчать, що клас крупності менше 0,5 мм різко відрізняється від інших класів по зольності ( $A^d=10,3\%$ ) і виходу летких речовин ( $V^{daf}=27,5\%$ ). Для цього класу характерно також найбільше значення показника окиснення ( $\Delta t=8\text{ }^\circ\text{C}$ ) і ступеня окиснення ( $d_0=17,5\%$ ). Величини показника окиснення і ступеня окиснення вугілля цього класу крупності перевищують значення аналогічних показників в інших класах більш ніж в 2 рази.

Наведені в табл. 5.17 дані елементного складу і величини структурних характеристик дослідженого вугілля показують, що клас менш 0,5 мм характеризується найменшим вмістом вуглецю і водню при підвищеному вмісті кисню, а показники ступеня ароматичності і ступеня молекулярної асоційованості речовини в цьому класі істотно нижче, ніж в інших класах крупності.

З урахуванням вище викладеного, визначали зміну показників якості коксу при коксуванні вихідного (вар. 1) і окисненого (вар. 2) вугілля ш/у «Покровське» у складі шихти і оцінювали можливість зниження негативного впливу введення в шихту окисненого вугілля ш/у «Покровське» шляхом відсіву його найбільш окисненого класу крупності менше 0,5 мм (вар. 3) [313, 314].

Таблиця 5.16 – Технічний аналіз та показники окиснення класів крупності вугільного концентрату ш/у «Покровське»

Гранулометричний склад		Технічний аналіз, %			Показники окиснення згідно ДСТУ 7611:2014	
Класи, мм	Вихід, %	$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$d_0, \%$
>25	8,1	8,0	0,75	29,5	3	6,7
25–13	10,8	8,8	0,77	29,8	3	6,8
13–6	18,0	8,1	0,85	29,6	3	7,3
6–3	14,5	8,0	0,80	29,4	3	6,7
3–1	17,1	8,2	0,79	29,0	3	6,8
1–0,5	6,3	8,2	0,81	28,8	3	7,2
<0,5	25,2	10,3	0,75	27,5	8	17,5
Всього	100,0	8,8	0,81	29,1	4,0	8,9

Таблиця 5.17 – Елементний склад та структурні характеристики органічної маси класів крупнів окисненого вугільного концентрату ш/у «Покровське»

Клас, мм	Елементний склад, %				Ступінь ароматичності структури	Ступінь молекулярної асоційованості речовини
	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$S_t^d$	$O_d^{daf}$	
>25	90,05	5,55	1,85	0,75	1,80	0,797
25–13	89,76	5,38	1,86	0,77	2,23	0,800
13–6	89,27	5,31	1,87	0,85	2,70	0,799
6–3	89,45	5,29	1,88	0,80	2,58	0,800
3–1	88,45	5,13	1,88	0,79	3,75	0,799
1–0,5	88,34	5,08	1,89	0,81	3,88	0,799
<0,5	78,04	4,65	1,85	0,75	14,71	0,738
Всього	86,34	5,08	1,77	0,81	6,00	0,786

У таблиці 5.18 наведені дані технологічних властивостей і петрографічна характеристика вугільних концентратів, що входили до складу досліджуваних шихт, а також характеристика якості вугільного концентрату ш/у «Покровське» вихідного і різного ступеня окиснення і крупності, а саме:

- вихідний (неокиснений);
- частково окиснений (термін зберігання 4 місяці);
- частково окиснений (термін зберігання 4 місяці), клас крупності  $<0,5$  мм з проби видалений.

Аналізуючи властивості проб, можна констатувати, що відсів класу менше 0,5 мм з частково окисненої проби привів до зниження її зольності, а також до підвищення виходу летких речовин і товщини пластичного шару, тобто зробив позитивний вплив на якість вугілля.

У табл. 5.19 наведено марочний і компонентний склади досліджених шихт, з якої видно, що в шихті варіювалася тільки ступінь окиснення і крупності вугілля ш/у «Покровське».

У табл. 5.20 і 5.21 представлені результати визначення технологічних властивостей і петрографічних характеристик досліджених шихт. Аналіз цих даних дозволяє зробити висновок, що використання частково окисненого вугілля ш/у «Покровське» в шихті для коксування найбільш відбилося на спікливості шихти, знизивши товщину пластичного шару з 15 до 10 мм.

При відсвіві класу крупності менше 0,5 мм з окисненого вугілля ш/у «Покровське» спікливість шихти вдалося підвищити з 10 до 13 мм. Можна також відзначити, що за рахунок відсіву цього класу помітно знизилася зольність шихти – до 8,0 %.

Що стосується показників окиснення, то тут можна відзначити наступне: відсів найбільш окисненої частини вугілля ш/у «Покровське» привів до деякого зниження величин  $\Delta t$  і  $d_0$  порівняно з окисненим вугіллям без відсіву дрібного класу.

Таблиця 5.18 – Технологічні властивості та петрографічна характеристика вугільних концентратів, які входили до складу дослідної шихти

Постачальник	Марка	Технічний аналіз, %			Платометричні показники, мм		Середній показник відбиття вітриніта, %	Петрографічний склад, %				
		$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	$x$	$y$		$V_t$	$S_v$	$I$	$L$	$\Sigma OK$
ш. «Сентянівська», Україна	Ж	5,6	0,95	31,1	22	18	1,06	89	0	9	2	9
ВК «Кузбасрозрізвугілля», РФ	КС	7,4	0,41	25,1	38	10	1,05	33	3	63	1	65
ш/у «Покровське», Україна (вихідний)	К	8,9	0,78	29,0	11	15	1,13	88	0	10	2	10
ш/у «Покровське», Україна (строк зберігання 4 місяці)	К	8,8	0,81	29,1	12	12	1,11	86	0	12	2	12
ш/у «Покровське», Україна (строк зберігання 4 місяці, клас крупності <0,5 мм з проби видалений)	К	8,2	0,80	29,4	12	14	1,12	89	0	10	1	10

Таблиця 5.19 – Марочний та компонентний склади досліджуваних шихт

Постачальник	Марка	% в шихті		
		1	2	3
ш. «Сентянівська», Україна	Ж	5	5	5
ВК «Кузбасрозрізвугілля», РФ	КС	15	15	15
ш/у «Покровське», Україна (вихідний)	К	80	0	0
ш/у «Покровське», Україна (строк зберігання 4 місяці)	К	0	80	0
ш/у «Покровське», Україна (строк зберігання 4 місяці, клас крупності <0,5 мм з проби видалений)	К	0	0	80
Всього		100	100	100

Зміна ступеня окиснення вугілля ш/у «Покровське» у складі дослідної шихти позначилося на величині тиску розпирання. Відбулося різке зниження величини тиску розпирання шихти з 16,8 до 2,7 кПа. Відсів класу менше 0,5 мм привів до збільшення тиску розпирання вугільної шихти до величини (15,6 кПа), що практично дорівнює початковому значенню.

Наведені в табл. 5.21 результати петрографічного і елементного аналізів досліджених шихт свідчать, що використання окисненого вугільного концентрату ш/у «Покровське» призвело до значного підвищення вмісту кисню в шихті при одночасному зниженні вмісту вуглецю і водню. При відсві класу менше 0,5 мм з вугілля ш/у «Покровське» зміна елементного складу відбулася не настільки значно.

Використання окисненого вугілля в шихті призвело до зниження виходу коксу, смоли, бензолу і ненасичених вуглеводнів, збільшення виходу вуглекислого газу, пірогенетичної вологи і зворотнього коксового газу (табл. 5.22).

Таблиця 5.20 – Технологічні властивості та показники окиснення дослідних шихт

Варіант	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Показники окиснення згідно ДСТУ 7611:2014		Тиск розпирання, кПа
	$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	$x$	$y$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$d_0, \%$	
1	8,5	0,73	28,5	11	15	1,0	2,2	16,8
2	8,4	0,76	28,6	19	10	3,4	7,5	2,7
3	8,0	0,75	28,8	16	13	2,6	6,0	15,6

Таблиця 5.21 – Петрографічна характеристика та елементний склад дослідних шихт

Варіант	Середній показник відбиття вітриніту, %	Петрографічний склад, %						Елементний склад, %				
		R <sub>0</sub>	V <sub>t</sub>	S <sub>v</sub>	I	L	ΣOK	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	O <sub>d</sub> <sup>daf</sup>
1	1,12		78	1	19	2	20	87,28	5,82	1,90	0,70	4,30
2	1,10		82	1	16	1	17	86,21	5,74	1,89	0,74	5,42
3	1,11		80	0	18	1	18	87,07	5,80	1,91	0,75	4,47



Відсів класу менше 0,5 мм з окисненого вугілля ш/у «Покровське» сприятливо позначився на виході хімічних продуктів коксування, сприяючи поверненню до початкових значень.

У таблиці 5.23 наведені результати лабораторних коксувань досліджених шихт в 5-кг лабораторній печі конструкції ДП «УХІН». Дані табл. 5.23 свідчать, що використання в шихті окисненого протягом 4 місяців вугілля ш/у «Покровське» призвело до зниження механічної міцності коксу по показнику подрібнюваності  $P_{25}$  на 1,7 % і зростання показника стирання  $I_{10}$  на 1,0 %.

При цьому відбувається зниження вмісту загальної кількості анізотропного вуглецю в коксі з 80 до 73 % і зростання ізотропного вуглецю з 4 до 12 %, тобто зниження рівня впорядкованості вуглецевої структури коксу (табл. 5.24). Необхідно також відзначити, що справжні дослідження підтверджують отримані нами раніше результати в частині односпрямованої зміни механічної міцності коксу і тиску розпирання досліджених шихт [315].

Одночасно з погіршенням механічної міцності і зниженням вмісту анізотропного вуглецю відбувається погіршення і показників реакційної здатності (CRI) і післяреакційної міцності (CSR) коксу.

Показник CRI виріс з 38,6 до 40,5 %, а CSR знизився з 49,1 до 44,9 %. Кокс з шихти варіанту 3, внаслідок відсіву зольного класу менше 0,5 мм з окисненого вугілля ш/у «Покровське», характеризується зниженою зольністю на рівні 10,4 %.

Механічна міцність коксу за показниками  $P_{25}$  і  $I_{10}$  при цьому практично наблизилася до якості коксу з вугільної шихти, в якій використовували вихідне вугілля ш/у «Покровське». Попередній відсів класу менше 0,5 мм в окисненому вугіллі ш/у «Покровське» привів до помітного поліпшення показників CRI і CSR в порівнянні з коксом варіанту 1.

Отримані результати дослідження підтверджують необхідність використання окисненого флотоконцентрату окремо від іншої частини збагаченого вугілля, наприклад, як палива для ТЕС або у вигляді присадки до вугільної шихти для виробництва доменного коксу невисокої якості.

Додатково досліджували вплив ступеня подрібнення окисненого вугілля, що входить до складу вугільної шихти для коксування, на якість виробленого доменного коксу.

Спонукальним мотивом до цього з'явилися дані ряду дослідників, зокрема, Грязнова М.С. [316], який сформулював таке положення: «Так як спікання вугільних зерен є поверхневим процесом, то для кращого спікання слабоспикливих компонентів останні повинні подрібнюватися тонше, а добре спикливі, «плинні» компоненти – крупніше, що має значення також і для ослаблення внутрішньої напрузі у коксі».

З огляду на те, що в Україну останнім часом в підвищених кількостях надходить російське слабоспикливе газове та кар'єрне петрографічне неоднорідне присадочне вугілля марок «КП» і «КСН», яке часто є окисненим, оцінювали можливість зниження його негативного впливу на якість коксу шляхом його більш тонкого подрібнення.

У табл. 5.25 наведені технологічні властивості досліджених вугільних концентратів і склади досліджених вугільних шихт. Вугільні шихти були приготовлені в такий спосіб.

Варіант 1 являє собою середньоресурсну вугільну шихту 1 кварталу 2016 року, яка застосовувалася для коксування на ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС». Ця вугільна шихта була складена в лабораторних умовах ДП «УХІН» з використовуваних на підприємстві вугільних концентратів і подрібнена за схемою ДШ (дроблення шихти) до 80 % вмісту класу 0–3 мм. У шихті вар. 2 10 % газового неокисненого вугілля ЦЗФ «Щедрухінська» (проба №1) замінили на його окиснений аналог (проба №2), при цьому, схема підготовки вугільної шихти збереглася аналогічною. У шихті вар. 3 окиснене газове вугілля ЦЗФ «Щедрухінська» було подрібнено до вмісту 100 % класу 0–1 мм, після чого, змішаний з частиною вугільної шихти, яку подрібнили до вмісту 80 % класу 0–3 мм.

Аналогічні операції були виконані з петрографічно неоднорідним вугіллям розрізу «Бочатській» (проба №1 і 2) вар. 4–6.

Таблиця 5.25 – Технологічні властивості досліджуваних вугільних концентратів та склад дослідних шихт

Постачальник, країна	Марка	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Показник окиснення, °C	Частка у шихті, %						
		$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	$x$	$y$		1	2	3	4	5	6	
Розріз «Галдинський», РФ	Г	8,7	0,62	38,2	39	10	1,0	20	20	20	30	30	30	
ЦЗФ «Щедрухінська», проба № 1, РФ	Г	8,0	0,63	38,9	33	11	4,0	10	0	0	0	0	0	
ЦЗФ «Щедрухінська», проба № 2, РФ	Г	7,6	0,42	39,4	32	10	10,0	0	10	10	0	0	0	
ЦЗФ «Дуванська», Україна	Ж	7,1	1,23	33,4	13	21	1,0	10	10	10	10	10	10	
Wellmore, США	Ж	7,0	1,08	33,7	23	19	1,0	18	18	18	18	18	18	
ш/у «Покровське», Україна	К	8,6	0,75	27,7	13	13	1,0	35	35	35	25	25	25	
Розріз Бочатський, проба № 1, РФ	КП	8,0	0,31	24,8	32	10	2,0	0	0	0	10	0	0	
Розріз Бочатський, проба № 2, РФ	КП	8,0	0,36	26,3	33	9	11,4	0	0	0	0	10	10	
Pocahontas, США	ПС	7,7	0,82	17,9	8	12	2,0	7	7	7	7	7	7	

У табл. 5.26 приведена петрографічна характеристика використаних вугільних концентратів, а в табл. 5.27 технологічні властивості і петрографічна характеристика досліджених вугільних шихт.

Аналізуючи дані табл. 5.27, можна констатувати, що зольність, вміст загальної сірки, вихід летких речовин, товщина пластичного шару і показник відбиття вітриніту в складених шихтах практично ідентичні, що дозволяє оцінити вплив саме схеми підготовки вугільних шихт на якість одержуваного коксу.

Складені варіанти вугільних шихт були прококовані в 5-кг лабораторній печі конструкції ДП «УХІН» (табл. 5.28).

З наведених даних випливає, що зміна схеми підготовки не відобразилась на даних технічного аналізу, тоді як вихід коксу при використанні в шихті окисненого вугілля (вар. 2, 3, 5, 6) трохи знизився порівняно з базовим (вар. 1 і 4), що підтверджує результати коксування, наведених в розділі 3 цієї монографії.

Введення в вугільну шихту окисненого як газового так і петрографічно неоднорідного вугілля марки «КП» призвело до погіршення показників подрібнюваності, стирання, реакційної здатності та післереакційної міцності отриманого коксу. Більш тонке подрібнення слабоспівного вугілля дозволило практично нівелювати його негативний вплив на якість коксу, а саме: показники  $M_{25}$ ,  $I_{10}$ , CRI і CSR практично повернулися на вихідні значення.

На основі цих досліджень в схему підготовки шихти до коксування необхідно внести зміни, які полягають у тому, що окиснене вугілля подрібнюється до 100 % вмісту класу 0–1 мм [317].

Таблиця 5.26 – Петрографічна характеристика досліджуваних вугільних концентратів

Постачальник, країна	Марка	Петрографічний склад, %						Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %					
									Марки вугілля, які умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту					
									ДГ	Г	Ж	К	ПС	Г
Розріз «Талдинський», РФ	Г	$V_t$	$S_v$	$I$	$L$	$\Sigma OK$	$R_o$	0,67	37	62	1	0	0	0
ЦЗФ «Щедрухінська», проба № 1, РФ	Г	73	2	23	2	25	0,66		50	48	2	0	0	0
ЦЗФ «Щедрухінська», проба № 2, РФ	Г	81	0	17	2	17	0,61		59	41	0	0	0	0
ЦЗФ «Дуванська», Україна	Ж	82	0	16	2	16	1,00		0	6	94	0	0	0
Wellmore, США	Ж	78	0	18	4	18	0,96		0	21	78	1	0	0
ш/у «Покровське», Україна	К	87	1	10	2	10	1,19		0	0	56	42	2	0
Розріз Бочатський, проба № 1, РФ	КП	48	1	50	1	51	1,08		0	0	8	83	9	0
Розріз Бочатський, проба № 2, РФ	КП	55	1	43	1	44	1,07		0	0	9	86	5	0
Pocahontas, США	ПС	74	0	26	0	26	1,58		0	0	0	5	86	9

Таблиця 5.27 – Технологічні властивості та петрографічна характеристика досліджуваних шихт

Варіант шихти	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Петрографічний склад, %							Середній показник відбиття вітриніта, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %					
														0,50-0,64					
	Марки вугілля, які умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту																		
	$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	$x$	$y$	$Vt$	$Sv$	$I$	$L$	$\Sigma OK$	$R_o$	ДГ		Г	Ж	К	ПС	П	
1	8,1	0,82	31,9	22	14	81	1	16	2	16	1,00	12	22	43	15	7	1		
2	8,0	0,80	31,9	22	14	81	1	16	2	16	0,99	13	21	43	15	7	1		
3	8,0	0,80	31,9	21	14	81	1	16	2	16	0,99	13	21	43	15	7	1		
4	8,1	0,78	31,5	24	14	76	1	20	2	21	0,99	11	23	39	19	7	1		
5	8,1	0,78	31,7	24	13	77	1	20	2	20	0,99	11	23	39	20	7	1		
6	8,1	0,78	31,7	24	13	77	1	20	2	20	0,99	11	23	39	20	7	1		

Таблиця 5.28 – Якісні показники кокса з досліджуваних шихт

Варіант	Технічний аналіз, %			Вихід сухого валового кокса $B_{\text{вал}}, \%$	Механічна міцність коксе, %		Реакційна здатність та післяреакційна міцність, %	
	$A^d$	$S_t^d$	$V_{daf}^d$		$H_{25}$	$I_{10}$	CRI	CSR
1	10,7	0,74	0,3	74,3	92,9	5,8	32,6	52,7
2	10,8	0,72	0,2	74,1	91,7	6,3	33,5	51,2
3	10,9	0,72	0,3	74,2	92,5	6,1	32,7	52,6
4	10,6	0,70	0,4	74,6	92,8	5,9	32,8	52,4
5	10,8	0,71	0,2	74,4	91,4	6,2	34,0	50,3
6	10,7	0,71	0,3	74,5	92,7	6,0	32,9	51,9

#### **5.4 Розробка рекомендацій з отримання коксу з шихти за участю частково окисненого жирного вугілля**

Відомо, що для отримання коксу, що відповідає нормативним вимогам з механічної міцності необхідно, щоб до складу вугільної шихти входило вугілля з певними значеннями спікливості і коксівності.

Згідно ГОСТ 17070–87 «Вугілля. Терміни та визначення» [41]: спіклива здатність – здатність вугілля переходити при нагріванні без доступу повітря в пластичний стан з формуванням нелетучого залишку, а коксівність вугілля властивість подрібненого вугілля спікатися з подальшим утворенням коксу з встановленої розміром і міцністю часток.

Процес спікання завершується за температури 500–550 °С з утворенням напівкоксу; при подальшому нагріванні (до температури 1000 °С і вище) утворюється твердий вуглецевий продукт – кокс.

Виходячи з викладеного, необхідно, щоб вугілля, що входить до складу вугільної шихти, мало достатню спікливість при максимальній коксівності.

Внаслідок того, що одним з найбільш цінних компонентів вугільної шихти, частка якого досягає 50 %, є вугілля марки «Ж», підвищення саме його коксівності матиме найбільш сильний вплив на якість коксу, включаючи його механічну міцність.

Відомий спосіб модифікації жирного вугілля продуктами піролізу вугілля марки «ДГ» [318, 319]. Модифікація проводилася в шахтній печі, що складається з двох блоків, в такий спосіб: в нижньому блоці відбувався швидкісний нагрів (20 °С/хв) реторти з малометаморфізованим вугіллям марки «ДГ» до кінцевої температури 600 °С, а в верхньому – більш повільне нагрівання (10 °С/хв) жирного вугілля до кінцевої температури 300 °С. Після обробки леткими продуктами піролізу малометаморфізованого вугілля марки «ДГ», модифіковане жирне вугілля охолоджувалось без доступу повітря до кімнатної температури. Даний спосіб дозволяє підвищити спікливість модифікованого вугілля, однак авторами не вказані дані з визначення його



коксівності, внаслідок чого, складно зробити висновок про вплив цього способу модифікації жирного вугілля на якість одержуваного коксу.

Найбільш близьким за технічною суттю до розробленого нами способу є спосіб складання вугільної шихти для виробництва спеціальних видів коксу, який включає базову шихту і добавку, яка отримана обробкою жирного вугілля пароповітряною сумішшю за температуру  $\geq 400$  °C в кількості 2,0–5,0 % мас. [320–322].

Основними недоліками цього способу є той факт, що в якості компонента вугільної шихти можна використовувати не більше 5,0 % модифікованого жирного вугілля. Крім того, отримана при модифікації жирного вугілля добавка повністю втрачає спікливість, що негативно відбивається на якості одержуваного коксу.

В основу розробки способу отримання коксу з шихти за участю частково окисненого жирного вугілля покладені, наведені в розділі 4 цієї роботи, результати зміни спікливості і коксівності жирного вугілля в процесі його зберігання на відкритому вугільному складі.

У табл. 5.29 наведені дані, що стосуються зміни спікливості, вираженої товщиною пластичного шару ( $y$ ) і коксівності, вираженої показниками подрібнюваності ( $I_{40}$ ) та стирання ( $I_{10}$ ), при окисненні жирного вугілля в природних умовах киснем повітря в залежності від часу зберігання (літній і зимовий періоди).

Аналізуючи дані, наведені в табл. 5.29, можна констатувати, що в процесі окиснення жирного вугілля відбувається поліпшення його коксівності, виражене показниками механічної міцності коксу ( $I_{40}$ ,  $I_{10}$ ). Спікливість вугілля при цьому істотно не знижується і залишається в межах значень, які регламентуються для вугілля марки «Ж» відповідно до ДСТУ 3472–96 [213], а саме: від 17 до 38 мм.

З урахуванням отриманих висновків, був розроблений і отриманий патент України №104190 на спосіб отримання коксу шляхом коксування вугільної шихти з додаванням частково-окисненого жирного вугілля, який відрізняється

Таблиця 5.29 – Динаміка змін спікливості та коксівності жирного вугілля при його окисненні

Температура окиснення, °С	Період окиснення, діб	Товщина пластичного шару, мм	Коксівність, %	
		<i>y</i>	<i>I</i> <sub>40</sub>	<i>I</i> <sub>10</sub>
+2... +28	0	26	60,6	13,6
	35	20	62,5	13,1
	65	18	64,6	12,6
	95	18	66,3	10,9
	125	21	67,8	10,2
	145	19	69,2	9,8
-7... +24	0	25	66,7	14,6
	45	24	66,7	14,4
	75	20	67,8	12,9
	105	18	68,5	12,7
	140	20	69,9	12,2
	165	18	69,9	12,2
	200	18	69,9	11,9

тим, що жирне вугілля піддають окисненню газоподібним реагентом (повітрям) в наступних умовах : 35–95 діб при температурі від 2 до 28 °С влітку; 45–105 діб при температурі від 7 до 24 °С взимку [323–325].

### 5.5 Розробка Методичних рекомендацій щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу

На підставі результатів досліджень, викладених в розділах 2–5 цієї роботи, розроблені і затверджені УНПА «Укркокс» «Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу» (Додаток).

У них регламентовані питання, які стосуються приймання, зберігання і підготовки до коксування вугілля різного ступеня окиснення.

Відповідно до розроблених методичних рекомендацій планується введення в схему контролю якості вугілля, що надходить на підприємство,

визначення показника його окиснення згідно ДСТУ 7611:2014. Достовірність отриманих результатів необхідно періодично перевіряти за допомогою стандартного зразка підприємства з фіксованою температурою займання.

Якщо показник окиснення вугільного концентрату, який надійшов на підприємство складає  $\Delta t < 6$  °С, вугілля вважається неокисненим і може використовуватися при виробництві коксу без обмежень. Граничні терміни зберігання такого вугілля наведені в табл. 5.30.

Якщо показник окиснення вугілля, яке надійшло на підприємство становить  $\Delta t \geq 6$  °С, а значення показника його спікливості у (товщина пластичного шару) не нижче нижньої межі встановленої для його марки, тоді вугілля вважається частково окисненим.

Таблиця 5.30 – Граничні терміни зберігання вугілля

Марка	Граничний термін зберігання, діб	
	Літній період	Зимовий період
Г	20	30
Ж	95	105
К	80	95
ПС	20	30

Дане вугілля має використовуватися у вугільній шихті в кількості не більше 10–15 %. При розвантаженні його на склад (окремо від неокисненого вугілля) необхідно встановити над ним додатковий нагляд, щоб не допустити його подальшого окиснення і самозаймання, а також переглянути граничні терміни зберігання даного вугілля і передбачити позачергові перевірки його якості.

Граничні терміни зберігання повинні бути скориговані за такою формулою:

$$\tau = \tau_0 \frac{6}{\Delta t} \quad (5.5)$$

де  $\Delta t$  – фактичний показник окиснення вугілля, °С;

$\tau_0$  – граничний термін зберігання вугілля у відповідності до табл. 5.30, діб;

$\tau$  – скоригований термін зберігання вугілля, діб.

Наприклад: фактичний показник окиснення ( $\Delta t$ ) газового вугілля Донецького басейну, який був прийнятий на відкритий вугільний склад в літній період, становить 12 °С, товщина пластичного шару дорівнює 10 мм. Згідно табл. 5.30 граничний термін зберігання такого вугілля ( $\Delta t$ ) становить 20 діб.

Внаслідок окиснення вугілля, скоригований термін його зберігання має становити:

$$20 \times \frac{6}{12} = 10 \text{ діб.} \quad (5.6)$$

Якщо показник окиснення вугілля, що надійшло на підприємство становить  $\Delta t \geq 6$  °С, а величина показника його спікливості у менше нижнього значення, встановленого для даної марки, то вугілля вважається сильно окисненим. Таке вугілля не підлягає зберігання на складі і має без затримки використовуватися у вугільній шихті в кількості не більше 5 %.

Для запобігання зниженню якості коксу внаслідок погіршення пластично-в'язких властивостей вугільної шихти через участь в ній частково-окисненого і/або сильно окисненого вугілля, необхідний рівень спікливості вугільної шихти повинен бути скоригований до нормованого на даному підприємстві значення, шляхом зниження його участі і/або підвищенням вмісту в ній вугілля з більш високою спікливістю.

Контроль за температурою вугілля, що зберігається на відкритому вугільному складі або в силосах закритого вугільного складу (дозувального відділення) необхідно проводити відповідно до ПТЕ.

При заповненні силосів закритого вугільного складу або дозувального відділення необхідно враховувати, що при окисненні вугілля збільшується його насипна густина.

При отриманні вугілля з показником  $\Delta t \geq 6$  °C заповнення силосів закритого вугільного складу або дозувального відділення не повинно перевищувати 80 % за об'ємом.

При підготовці вугільної шихти до коксування, частково і сильно окиснене вугілля, що входить до складу вугільної шихти потрібно подрібнювати більш тонко в порівнянні з іншою частиною шихти – до 100 % класу 0–1 мм.

Необхідно періодично (при зміні складу шихти або при включенні до складу шихти окисненого вугілля) визначати показник окиснення ( $\Delta t$ ) вихідного шламу на флотацію для оперативного коригування процесу збагачення шляхом підбору ефективних реагентів для збільшення виходу концентрату і зольності відходів флотації.

При прогнозуванні виходу коксу і основних хімічних продуктів коксування згідно ГОСТ 18635–73 [233] необхідно враховувати показник окиснення вугільної шихти. Якщо цей показник становить понад 6 °C, то вихід основних продуктів коксування буде змінюватися. При підвищенні показника окиснення вугільної шихти на 1 °C (понад 6 °C) знижується вихід смоли на 0,03 %, бензолу на 0,01 %, при цьому збільшується вихід пірогенетичної вологи на 0,06 %, коксового газу на 3–4 м<sup>3</sup>/т і вміст у ньому діоксиду вуглецю на 0,1–0,2 %.

Витрата тепла на коксування шихт з участю окисненого вугілля визначається відповідно до ДСТУ 4370 [326] з урахуванням змін внаслідок окиснення вугілля, його технологічних і теплофізичних властивостей і виходу хімічних продуктів коксування, а саме при збільшенні показника окиснення шихти на 1 °C (понад 6 °C) витрата тепла на коксування зростає на 0,3–0,5 %. Відповідно до цього змінюється витрата опалювального газу та температура в контрольних вертикалах згідно з Інструкцією коксохімстанції з регулювання опалення коксових печей [327].

## Висновки за розділом 5

1. Використання розробленого методу оцінки окиснення і ступеня окиснення вугілля на ПрАТ «АКХЗ» в системі контролю якості шламів, що надходять на флотацію (клас менш 0,5 мм), дозволяє своєчасно коригувати процес збагачення шляхом підбору ефективних реагентів для запобігання зниженню виходу концентрату.

2. Підвищення ступеня окиснення вугілля призводить до істотного збільшення його насипної густини (до 1000 кг/м<sup>3</sup>). Для запобігання руйнуванню силосів закритого вугільного складу і бункерів дозувального відділення необхідно контролювати масу закачаного в них окисненого вугілля. При отриманні вугілля з показником  $\Delta t \geq 6$  °С, заповнення силосів закритого вугільного складу і дозувального відділення не повинно перевищувати 80 % за обсягом.

3. Розроблено Інструкції з обліку залишків вугільних концентратів в силосах закритого складу вугілля і дозувальних відділення ПрАТ «АКХЗ», КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» і КХВ ПрАТ «Євраз-Дніпропетровський завод ім. Петровського».

4. Розроблено та отримано патент України №104190 на спосіб отримання коксу шляхом коксування вугільної шихти з додаванням частково окисненого жирного вугілля.

5. Розроблено Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу.

6. У схему підготовки шихти до коксування необхідно внести зміни, які полягають в тому, що окиснене вугілля необхідно подрібнювати до 100 % вмісту класу 0–1 мм

## ВИСНОВКИ

1. У монографії на підставі розширення наукових уявлень про процеси окиснення коксівного вугілля різного ступеня метаморфізму і вивчення його поведінки при зберіганні і підготовці до коксування вирішена важлива науково-технічна проблема, яка характеризується науковою новизною і має практичне значення, а саме: розроблено науково обґрунтовані рекомендації щодо раціонального використання окисненого вугілля для виробництва доменного коксу.

2. Вперше встановлено, що процес окиснення вугілля незалежно від ступеня його метаморфізму, гранулометричного складу і температури окиснення проходить 3 основні стадії: початкову, інтенсивного окиснення і насичення.

3. Встановлено, що процес природного окиснення вугілля при його зберіганні в штабелях відкритого складу в літній і зимовий періоди задовільно описується узагальненими експоненціальними рівняннями кінетики гетерогенних реакцій Аврамі-Єрофєєва. Мінімальними значеннями константи швидкості окиснення і максимальними значеннями енергії активації характеризується вугілля марки «Ж».

4. Вперше встановлено, що вугілля марки «Ж» на початковій стадії окиснення покращує свою коксівність. Сформульована і експериментально підтверджена гіпотеза, що покращення коксівності жирного вугілля при його природному окисненні відбувається внаслідок збільшення в'язкості утвореної окисненим вугіллям пластичної маси, а також обсягу продуктів деструкції, що веде до зростання внутріпластичного тиску і тиску розпирання. Розроблено та отримано патент на спосіб отримання доменного коксу шляхом коксування вугільної шихти з добавкою частково окисненого жирного вугілля.

5. Розроблено науково-обґрунтовані граничні терміни зберігання вугілля основних коксівних марок в закритих і відкритих вугільних складах в літній і зимовий періоди, які внесені до Правил технічної експлуатації (ПТЕ) коксохімічних підприємств України.

6. Експериментально показано, що кокс, отриманий з вугільної шихти за участю окисненого вугілля, характеризується більшим вмістом ізотропного вуглецю і меншим анізотропного, що пояснює підвищення його реакційної здатності, а також погіршення механічної і післереакційної міцності.

7. Удосконалений метод визначення окиснення і ступеня окиснення вугілля стандартизований і впроваджений на 7 коксохімічних підприємствах України. Розроблено та передано коксохімічним підприємствам стандартний зразок, який характеризується аттестованою температурою займання.

8. Використання вдосконаленого методу оцінки окиснення і ступеня окиснення вугілля на ПрАТ «АКХЗ» в системі контролю якості шлаків, що надходять на флотацію (клас менш 0,5 мм), дозволяє оперативно коригувати процес збагачення окисненого вугілля шляхом підбору ефективних реагентів для запобігання зниженню виходу концентрату.

9. Встановлено, що підвищення ступеня окиснення вугілля призводить до істотного збільшення його насипної густини (до 1000 кг/м<sup>3</sup>). Для запобігання руйнуванню силосів закритого вугільного складу і бункерів дозувального відділення необхідно контролювати обсяг завантаженого в них окисненого вугілля. При отриманні вугілля з показником  $\Delta t \geq 6$  °С, заповнення силосів закритого вугільного складу і дозувального відділення не повинно перевищувати 80 % за обсягом.

10. Розроблено та випробувано в дослідно-промислових умовах спосіб використання окисненого вугілля при підготовці вугільної шихти до коксування, який полягає в більш тонкому його подрібненні (до 100 % вмісту класу 0–1 мм). Це дозволяє значно знизити негативний вплив окисненого вугілля на якість доменного коксу.

11. Розроблено, затверджено УНПА «Укркокс» і передано коксохімічним підприємствам України Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля при виробництві доменного коксу, які регламентують терміни його зберігання, оцінку ступеня окиснення, способи підготовки до коксування і допустимий вміст у вугільних шихтах.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Беплер Э. Влияние качества кокса на работу доменной печи / Э. Беплер, К.-Х. Гроспич // Черные металлы. – 1999. – №10. – С. 10–18.
2. Подлубный А.В. Оценка равномерности работы углеподготовительного цеха ОАО «ЗАПОРОЖКОКС» / А.В. Подлубный, В.Н. Рубчевский, Ю.А. Чернышов, Ю.В. Ермак, Э.И. Торяник, А.А. Журавский, Д.В. Беликов // Кокс и химия. – 2008. – №3. – С. 8–13.
3. Торяник Э.И. Автоматизированная оценка равномерности работы углеподготовительного цеха ОАО «ЗАПОРОЖКОКС» / Э.И. Торяник, А.А. Журавский, А.В. Подлубный, В.Н. Рубчевский, Ю.А. Чернышов, Ю.В. Ермак // Углекимический журнал. – 2009. – №1–2. – С.26–31.
4. Ковалев Е.Т. Особенности формирования угольной сырьевой базы коксохимических предприятий Украины в современных условиях / Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан // Углекимический журнал. – 2015. – №3. – С. 8–14.
5. Орешко В. Ф. Окисление ископаемых углей / В. Ф. Орешко // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. – 1949. – № 2. – С. 249–257.
6. Орешко В. Ф. Периодичность в процессе окисления каменных углей / В. Ф. Орешко // Изв. АН СССР. – 1949. – № 5. – С. 748–758.
7. Хрисанфова А. И. Об окислении углей в пластах при выветривании / А. И. Хрисанфова, Г. Н. Соболева // Тр. ин-та горючих ископаемых углей АН СССР. – 1963. – Т. XXI. – С. 69–87.
8. Стадников Г. Л. Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и методы опознания / Г. Л. Стадников. – М.: Углетехиздат, 1956. – 478 с.
9. Компанец В. А. Кинетика образования перекисных групп при окислении углей / В. А. Компанец, Р. В. Кучер // Химическая технология топлива. – 1971. – № 2. – С. 5–10.

10. Бутакова В. И. Выявление активных центров и механизмов окисления углей методами молекулярного моделирования / В. И. Бутакова, Ю. М. Посохов, В. К. Попов // Кокс и химия. – 2011. – № 9. – С. 15–24.
11. Кучер Р. В. Ингибированное окисление каменных углей / Р. В. Кучер, В. А. Компанец, Т. А. Мальцева // Химия твердого топлива. – 1970. – № 2. – С. 38–41.
12. Саранчук В. И. Исследование кинетики низкотемпературного окисления длиннопламенного угля Донбасса / В. И. Саранчук, Л. В. Пашенко // Химия твердого топлива. – 1989. – № 1. – С. 43–49.
13. Кучер Р. В. О некоторых общих закономерностях процесса окисления каменных углей кислородом воздуха / Р. В. Кучер, Л. Ф. Бутузова, В. А. Компанец, Л. В. Лукьяненко, Н. М. Дегтярь // Химия твердого топлива. – 1978. – №6. – С. 22–29.
14. Альперович В. Я. Определение скорости хемосорбции кислорода углями / В. Я. Альперович, Г. И. Чунту, П. С. Пашковский // Химия твердого топлива. – 1975. – № 6. – С. 124–127.
15. Альперович В. Я. Исследование методом газовой хроматографии скорости сорбции молекулярного кислорода каменными углями / В. Я. Альперович, П. С. Пашковский, Ф. Ф. Эйнер // Химия твердого топлива. – 1972. – № 5. – С. 145–148.
16. Агроскин А. А. Физические свойства углей / А. А. Агроскин. – М.: Изд-во «Металлургия», 1961. – 308 с.
17. Агроскин А. А. Химия и технология угля / А. А. Агроскин. – М.: Государственное научно техническое издательство литературы по горному делу, 1961. – 296 с.
18. Веселовский В.С. Определение химической активности самовозгорающихся материалов./ В. С. Веселовский, Г. Л. Орленская, Н. Д. Алексеева // Проблемы рудничной аэрологии. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 253–260.

19. Агафонова В. И. О химической активности бурых углей при поглощении ими кислорода из воздуха / В. И. Агафонова // Химия твердого топлива. – 1968. – № 1. – С. 128–132.
20. Wiesmann U. Zur Kinetik der Oxydation einiger Stein – Kohle und ihrer Schwelkokse mit Sauerstoff. / U. Wiesmann // Brennst.-Chem. – 1967. – V.48. – N. 5. – S. 141–153.
21. Веселовский В. С. Начальная стадия окисления бурых и каменных углей / В. С. Веселовский // Химия твердого топлива. – 1971. – № 5. – С. 51–54.
22. Szuba J. Badania procesu utleniania gornoslaskich wegli kamiennych powietrzem w umiarkowanych temperaturach. / J. Szuba, L. Gubrynowicz, T. Strömich // Koks, smola, gaz. – 1966. – V.11. – N. 6. – S. 209–211.
23. Веселовский В.С. Химическая природа горючих ископаемых / В. С. Веселовский. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1955. – 424 с.
24. Зашквара В. Г. Организация хранения коксующихся углей / В. Г. Зашквара. – М.: Изд-во «Металлургия», 1959. – 253 с.
25. Улановский М. Л. Об исследованиях в области механизма и кинетики процесса окисления угля / М. Л. Улановский // Кокс и химия. – 2012. – № 7. – С. 5–10.
26. Кучер Р. В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р. В. Кучер, В. А. Компанец, Л. Ф. Бутузова. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1980. – 168 с.
27. Кучер Р.В. О механизме взаимодействия каменных углей с кислородом / Р.В. Кучер, В.И. Саранчук, И.А. Опейда и др. // Химия твердого топлива. – 1982. – №2. – С. 84–87.
28. Бутакова В.И. Механизмы начальной стадии низкотемпературного окисления углей на воздухе / В.И. Бутакова, В.К. Попов, Ю.М. Посохов, Н.П. Кузнецова // Кокс и химия. – 2013. – №7. – С. 2–13.
29. Семенов Н.Н. Цепные реакции / Н.Н. Семенов. – Л.: Госхимтехиздат, 1934. – 555 с.

30. Кричко А.А. Некоторые вопросы проблемы окислительной деструкции топлива / А.А. Кричко // Химия твердого топлива. – 1971. – №5. – С. 5–10.
31. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых / А.И. Камнева. – М.: Химия, 1974. – 271 с.
32. Пурикова В.П. Исследование кинетики процесса окисления лигнитов и ископаемых углей разной степени углефикации молекулярным кислородом / В.П. Пурикова, Г.В. Харитонов // Материалы IX совещания работников геол. орг. – Л.: 1965. – Вып. 7. – С. 55–59.
33. Chakravarty S.L. Auto-oxidation of Indian coals. Pt. 1. Influence of variables on the formation of peroxidized bodies / S.L. Chakravarty // Journal Mines, Metals and Fuels. – 1960. – Vol. 8. – No. 9. – P. 1–4.
34. Бучаченко А.Л. Стабильные радикалы / А.Л. Бучаченко, А.М. Вассерман. – М.: Химия, 1973. – 408 с.
35. Forrester A.R. Organic chemistry of stable free radicals / A.R. Forrester, J.M. Hay, R.H. London. – New York: Thomson Acad. Press, 1968. – 10 p.
36. Kuhl Y. Petrographische Untersuchungen – methoden zur Beurteilung der Selbstentzündlichkeit der Steinkohlen von Gorny Slask (VR Polen) / Y. Kuhl, U. Smolinska // Freiberg: Forschungsh, 1965. – No. 189. – S. 85–92.
37. Васильева Л.М. Исследование выветрившихся углей Кузбасса методом ЭПР / Л.М. Васильева, А.А. Шкиляев, С.Н. Рябченко и др. // Исследование каменных углей Сибири. – Новосибирск: Наука, 1974. С. 41–53.
38. Кошкин Л.В. Возникновение и развитие представлений об органических свободных радикалах / Л.В. Кошкин, Ю.С. Мусабеков. – М.: Наука, 1967. – 215 с.
39. Десна Н.А. Использование окисленных углей при коксовании (Обзор) / Н.А. Десна, Д.В. Мирошниченко // Кокс и химия. – 2011. – №5. – С. 2–9.

40. Угли каменные. Метод определения окисленности: ГОСТ 8930–94. – [Действующий от 1996–01–01]. – М.: Госстандарт России, 1995. – 15 с. – (Межгосударственный стандарт).
41. Угли. Термины и определения: ГОСТ 17070–87. – [Действующий от 1988–01–01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. – 22 с. – (Государственный стандарт СССР).
42. Угли каменные и антрациты окисленные Кузнецкого и Горловского бассейнов. Классификация: ГОСТ Р 50904–96. – [Действующий от 1997–07–01]. – М.: Госстандарт России, 1996. – 112 с. – (Государственный стандарт Российской Федерации).
43. Еремин И. В. Петрография и физические свойства углей / И. В. Еремин, В. В. Лебедев, Д. А. Цикарев. – М: Недра, 1980. – 263 с.
44. Амосов И. И. Определение степени окисленности и прогноз качества угля по петрографическим признакам / И. И. Амосов, И. В. Еремин // Труды ИГИ. Т. XIV. – М.: Издательство АН СССР, 1960. – С. 3–20
45. Еремин И. В. Изменение петрографических особенностей углей при окислении их в естественных условиях / И. В. Еремин. – М.: Издательство АН СССР, 1956. – 82 с.
46. Попова М. Е. Прогноз групп коксующести углей из зоны окисления / М. Е. Попова // Труды ВУХИНа, 1946. – Вып. 3. – С. 253–260.
47. Станкевич А. С. Изменение коксующести углей в зависимости от степени их окисленности / А. С. Станкевич, В. П. Иванов, А. В. Калинина // Кокс и химия, 1996. – № 6. – С.15–18.
48. Еремин И. В. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / И. В. Еремин, А. С. Арцер, Т. М. Броновец. – Кемерово, 2000. – 399 с.
49. Скляр М. Г. Химия твердых горючих ископаемых. Лабораторный практикум / М. Г. Скляр, Ю. Б. Тютюнников. – Киев, 1985. – 247 с.
50. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли / Т. А. Кухаренко. – М.: Недра, 1972. – 215 с.

51. Standard Test Method for Determining the Relative Degree of Oxidation in Bituminous Coal by Alkali Extraction: ASTM D 5263–93 (Reapproved 2001) ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C 700, West Conshohocken, PA 19428–2959, United States.

52. Жданов В. С. Изучение структурных характеристик углей. 1. Исследование методом ЭПР термически обработанных окисленных и восстановленных углей / В. С. Жданов, Л. М. Берестовая, В. К. Попов, Н. Д. Русьянова // Кокс и химия. – 1983. – № 12. – С. 6–9.

53. Рафиков С.Р. Определение активного кислорода в твердом топливе / С.Р. Рафиков // Изв. АН Казах. СССР, серия химич., 1956.–Вып. 9.

54. Каталог углей шахтопластов Кузнецкого бассейна по степени их склонности к самовозгоранию. – Изд-во Недра, 1966.

55. Хрисанфова А.И. Каменные угли, зоны окисления / А.И. Хрисанфова, Г.Н. Соболева // Труды ИГИ. Т. 14. Изд-во АН СССР, 1960. – С. 104.

56. Аммосов И.И. Применение люминесцентного метода для характеристики свойств ископаемых углей / И. И. Аммосов, Н. И. Бабинков // Известия АН СССР, 1951 – С. 445–448.

57. Шубников А. К. Исследование явлений окисления, самонагревания, самовозгорания и хранения твердого топлива / А. К. Шубников // Окисление и хранение твердых и горючих ископаемых. – М.: Трансжелдориздат, 1958 – С. 7–23.

58. Зашквара В. Г. Исследование окисляемости донецких каменных углей / В. Г. Зашквара, Э. С. Крым. – Харьков: Фонд УХИНа. Отчет о НИР, 1952. – 124 с.

59. Справочник коксохимика. Т. I. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию [под общ. ред. Борисова Л.Н., Шаповала Ю.Г.]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2010. – 536 с.

60. Новицкий Н. В. Исследование склонности к самовозгоранию углей новых месторождений Кузбасса / Н. В. Новицкий, Р. Л. Бабкин, М. И. Мартынова и др. // Химия твердого топлива, 1980. – № 5. – С. 29–33.
61. Веселовский В.С. Физические основы самовозгорания угля и руд / В. С. Веселовский, Л. П. Виноградова, Г. Л. Орлеанская, Е. А. Терпогосова. – М.: Недра, 1972. – 148 с.
62. Бабкин Р. Л. Усовершенствованный метод определения температуры вспышки ископаемых углей / Р. Л. Бабкин, Т. А. Аксенова // Химия твердого топлива, 1975. – № 5. – С. 79–81.
63. Хрисанфова А. И. Ингибиторы для борьбы с окислением и самовозгоранием ископаемых углей / А. И. Хрисанфова, А. К. Шубников, А. Н. Захаров, Р. И. Гусев. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 137 с.
64. Зашквара В. Г. Подготовка углей к коксованию / В. Г. Зашквара. – М.: Изд-во «Металлургия», 1967. – 339 с.
65. Агроскин А. А. Насыпной вес углей для коксования / А. А. Агроскин, С. М. Григорьев, И. Г. Петренко, Р. Н. Питин. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 176 с.
66. Станкевич А.С. О взаимосвязи между окисленностью и петрографическими особенностями кузнецких углей / А. С. Станкевич, Ф. М. Станкевич, Д. Н. Сидельников // Кокс и химия. – 1978. – №9. – С. 17–19.
67. Аронов С. Г. Химия твердых горючих ископаемых / С. Г. Аронов, Л. Л. Нестеренко. – Харьков: Изд-во «ХГУ», 1960. – 371 с.
68. Фришберг В.Д. Опыт использования для коксования частично окисленных углей / В. Д. Фришберг, А. А. Агафонов, О. В. Штеменко, И. П. Мюллер, В. А. Коршунов, М. А. Мельтенисов // Кокс и химия. – 1973. – № 9. – С. 1–4.
69. Pisupati S.V. Combustion Characteristics of Naturally Weathered (In Situ) Bituminous Coals / S.V. Pisupati, A.W. Scaroni, R.D. Stoessner // Fuel Processing Technology. – 1999. – V.28. – P. 49–66.

70. Iglesias M.J. Compositional and Structural Changes during Aerial Oxidation of coal and their Relations with technological properties / M.J. Iglesias, G. de la Puente, E. Fuente, J.J. Pis // *Vibrational Spectroscopy*. – 1998. – V. 17. – P. 41–52.
71. Fredericks P.M. Chemical changes during natural oxidation of a high volatile bituminous coal / P.M. Fredericks, P. Warbrooke, M.A. Wilson // *Organic Geochemistry*. – 1983. – V.5. – p. 89–97.
72. Chandra D. Reflectivity and microstructure of weathered coals / D. Chandra // *Fuel*. – 1962. – V. 41. – P. 185–193.
73. Cimadevilla J.L.G. Influence of coal forced oxidation on technological properties of cokes produced at laboratory scale / J.L.G. Cimadevilla, R. Alvarez, J.J. Pis // *Fuel Processing Technology*. – 2005. – V. 87. – No.1. – p. 1.
74. Cimadevilla J.L.G. Photoacoustic FT-IR study of weathered stockpiled coking coals/ J.L.G. Cimadevilla, R. Alvarez, J.J. Pis // *Vibrational Spectroscopy*. – 2003. – V. 31. – P. 133–141.
75. Мирошниченко Д.В. Особенности пересчета показателей технического анализа окисленных углей на различные состояния топлива / Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна // *Кокс и химия*. – 2014. – №.9. – С. 2–7.
76. Аммосов И. И. Литификация и нефтегазоносность. Петрология углей и парагенез горючих ископаемых / И. И. Аммосов. – М.: Наука, 1967. – 79 с.
77. Teo K.C. Oxidation states in surface and buried coal from the Fording River deposit / K.C. Teo, S. Finora, J. Leja // *Fuel*. – 1982. – V.61. – p. 71–76.
78. Pisupati S.V. Devolatilization behavior of naturally weathered and laboratory oxidized bituminous coals / S.V. Pisupati, A.W. Scaroni, P.G. Hatcher // *Fuel*. – 1993. – V. 72. – No.2. – P. 165–173.
79. Pisupati S.V. Natural weathering and laboratory oxidation of bituminous coals: organic and inorganic structural changes / Pisupati S.V., A.W. Scaroni // *Fuel*. – 1993. – V. 72. – No. 4. – P. 531–542.



80. Wang W. Sulfur variability and element geochemistry of the No. 11 coal seam from the Antaibao mining district, China / W. Wang, Y. Qin, S. Sang, B. Jiang, Y. Zhu, Y. Guo // *Fuel*. – 2007. – V.86. – No. 5–6. – P. 777–784.
81. Kalema W.S. Changes in coal composition during air oxidation at 200–250 °C / W.S. Kalema, G.R. Gavalas // *Fuel*. – 1987. – V.66. – No. 2. – P. 158–164.
82. Иванов В.П. Влияние спектральных характеристик окисленности и восстановленности углей на их технологические показатели / В. П. Иванов, А. С. Станкевич // *Кокс и химия*. – 2003. – № 9. – С.21–23.
83. Еремин И. В. Влияние окисления на показатель отражения витринита/ И. В. Еремин // *Петрология органических веществ в геологии горючих ископаемых: Сб. научн. трудов АН СССР*. – М.: Наука, 1987. – С. 172–175.
84. Саллабашева В. И. Хранение каменных углей. 1. Изменение показателя отражения витринита / В. И. Саллабашева // *Кокс и химия*. – 1992. – № 3. – С. 5–13.
85. Chandra D. Reflectance of oxidized coals / D. Chandra // *Economical Geology*. – 1958. – V.53. – No. 1. – P. 102–108.
86. Alpern B. Etude petrographique de l'oxidation naturelle et artificielle des houilles / B. Alpern, F. Maume // *Rev. Ind. Miner.* – 1969. – V. 52. – No. 11. – P. 979–998.
87. Sanchez J.E. Oxidation paths of a coking coal and comparison of its oxidized product with a non-caking coal / J.E. Sanchez, J.M. Rincon // *Fuel*. – 1997. – V. 76. – No. 12. – P. 1137.
88. Gentriz T. Molecular structure of reactive coals during oxidation, carbonization and hydrogenation. An infrared photoacoustic spectroscopic and optical microscopy study / T. Gentriz, F. Goodarzi, R.A. Mcfarlane // *Organic Geochemistry*. – 1992. – V.18. – P. 249.

89. Goodarzi F. Oxidized vitrinites – their aromaticity, optical properties and possible detection / F. Goodarzi, D.G. Murchison // *Fuel*. – 1973. – V. 52. – No. 2. – P. 90–92.
90. Ferrari B. Entstehung von Grubenbränden nach Untersuchungen auf Kohlen-petrographischer Grundlage / B. Ferrari // *Gluckauf*. – 1938. – V. 74. – P. 765–774.
91. Raja S. Aerial oxidation of coal-analytical methods, instrumental techniques and test methods: A survey / S. Raja, S.K. Srivastava, M.M. Singh // *Indian Journal of Chemical Technology*. – 2009. – Vol. 16. – P. 103–105.
92. Сапожников Л.М. Каменные угли и металлургический кокс / Л. М. Сапожников. – Изд-во АН СССР, 1941. – 415 с.
93. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива / М. В. Гофтман Москва, 1963. – 597с.
94. Веселовский В.С. Опыт применения метода ИГД для контроля окисленности коксуемых углей / В.С. Веселовский, Е.А. Терпогосова. – М.: Издательство академии наук СССР. Труды института горного дела, 1956. – Т. III. – С. 206–210.
95. Веселовский В.С. Самовозгорание промышленных материалов//В.С. Веселовский, Н.Д. Алексеев, Л.П. Виноградова, Г.Л. Орлеанская, Е.А. Терпогосова. – Изд-во Наука, 1964.
96. Маркова К. Гипергенные изменения углей южной части рудника «Трояново 1» / К. Маркова, Г. Шишков, С. Вълчева // Год на СУ «Кл. Охридски», ГГФ. Т. 78. Кн. 1. – Геология, 1982 – С. 138–149.
97. Гегучадзе Р.А. Изучение влияния окисления на спекаемость коксующихся углей реологическим методом / Р. А. Гегучадзе // *Химия твердого топлива*. – 1971. – № 5. – С. 84–86.
98. Valia H.S. Effects of coal oxidation on cokemaking / H.S. Valia // *Ironmaking Conf. Proc.* – 1990. – V.49. – p. 199–209.
99. Casal M.D. Modifications of coking coal and metallurgical coke properties induced by coal weathering / M.D. Casal, A.I. Gonzalez, C.S. Canga, C.

Barriocanal, J.J. Pis, R. Alvarez, M.A. Diez // Fuel Processing Technology. – 2003. – V. 84. –p. 47–62.

100. Davidson R.M. Natural oxidation of coal/ R.M. Davidson // IEACR/29, London, 1990.

101. Giroux L. Storage of small samples of coking coal for thermal rheological tests / L. Giroux, C.J. Kolijn, F.S. Pichler // Fuel Processing Technology. – 2006. – V. 87. – P. 547–561.

102. Станкевич А.С. Изменение свойств частично окисленных углей при хранении / А. С. Станкевич, А. В. Калинина, Ю. А. Золотухин, А. А. Пузаков // Кокс и химия. – 1987. – № 5. – С. 4–6.

103. Бирюков Ю. В. Влияние окисления углей на выход жидкой фазы из угольной пластической массы / Ю. В. Бирюков, В. А. Лебедев // Химия твердого топлива. – 1971. – № 5. – С. 82–83.

104. Угли каменные. Метод определения выхода жидкоподвижных продуктов из пластической массы угля: ГОСТ 17621–89. – [Действующий от 1989–01–01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1989. – 11 с. – (Межгосударственный стандарт).

105. Старовойт А.Г. Сопоставительная оценка методов спекаемости с точки зрения их чувствительности к свойствам окисленных углей / А. Г. Старовойт, А. С. Коверя, И. С. Вадешкин, Е. А. Панченко // Углекислотный журнал. – 2010. – № 1–2. – С. 39–46.

106. Leeder R. Deterioration of coking coal quality in samples and stockpiles / R. Leeder, C. Kolijn, L. Giroux, T. Todoshuk // Metec InSteelCon, 2011. Dusseldorf, 27 June – July 2011. Coking coal and coke characterization. Session 15. – P. 1–10.

107. Volbroth A. Analytical Methods for Coal and Coal Products. / A. Volbroth. – New York: Academic Press., 1979. – P. 303.

108. MacPhee J.A. Detection of natural oxidation of coking coal by TG-FTIR – mechanistic implications/ J.A. MacPhee, L. Giroux, J. P. Charland, J.F. Gransden, J.T. Price // Fuel. – 2004. – V.83. – p. 1855–1860.

109. Azik M. Air oxidation of Turkish Beypazari lignite. 1. Change of structural characteristics of original coal in oxidation reactions at 150 °C / M. Azik, Y. Yuda, A.F. Gains // *Energy and Fuels*. – 1993. – V. 7. – P. 367–372.
110. Azik M. Air oxidation of Turkish Beypazari lignite. 3. Change in the structural characteristics of the residue in oxidation reactions at 150 °C / M. Azik, Y. Yuda, A.F. Gains // *Energy and Fuels*. – 1994. – V. 8. – P. 798–803.
111. Azik M. Air oxidation of Turkish Beypazari lignite. 2. Change of structural characteristics of demineralized coal in oxidation reactions at 150 °C / M. Azik, Y. Yuda, A.F. Gains // *Energy and Fuels*. – 1994. – V. 8. – P. 188–193.
112. Marchioni D.L. The detection of weathering in coal by petrographic, rheologic, and chemical methods / D.L. Marchioni // *International Journal Coal Geology*. – 1983. – V. 2. – p. 231–259.
113. Liotta R. Oxidative weathering of Illinois No. 6 coal / R. Liotta, G. Brons, J. Isaacs // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – No. 7. – P. 781–791.
114. Yun Y. Development of a reliable coal oxidation (weathering) index – Slurry PH and its applications / Y. Yun, H.L.C. Meuzelaar // *Fuel Processing Technology*. – 1991. – V. 27. – P. 179–202.
115. Gray R.J. Detection of oxidized coal and the effect of oxidation on the technological properties / R.J. Gray, A.H. Rhodes, D.T. King // *Trans. Soc. Mining Eng. AIME*, 1976. – №4. – p. 334–341.
116. Nelson C.R. Coal weathering: Chemical processes and pathways. Chemistry of coal weathering. In: *Coal Science and Technology 14* / Charles R. Nelson (Ed.). – Amsterdam.: Elsevier, 1989. P. 1–32.
117. Goodarzi F. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. Part 6 Effect of pre-oxidation upon coking properties / F. Goodarzi, G. Hermon, M. Iley, H. March // *Fuel*. – 1975. – V.54 – P. 105–112.
118. Sentfle J.T. Effect of Oxidative Weathering on the Thermoplastic and Liquefaction Behavior of Four Coals / J. T. Sentfle, A. Davis // *Int. J. Coal Geology*. – 1984. – V.3. – № 4. – P. 375–381.

119. Фельдбрин М.Г. К теории изменения коксующести углей в связи с их окислением / М.Г. Фельдбрин // Подготовка и коксование углей: Сб. научн. ст. – Свердловск: Metallurgizdat, 1959. С. 18–24.
120. Агафонов А.А. Применение углей открытой добычи для производства кокса / А.А. Агафонов, В.Д. Фришберг, И.П. Мюллер и др. // Кокс и химия. – 1972. – №1. – С. 3–5.
121. Еремин И. В. Учет степени окисленности углей в петрографической модели прогноза прочности кокса / И. В. Еремин, С. Г. Гагарин // Кокс и химия. – 1997. – № 3. – С. 13–16.
122. Коршунов В. А. Исследование технологических свойств окисленных углей Кузнецкого бассейна / В. А. Коршунов, М. А. Мельтенисов, А. А. Агеева, И. П. Мюллер // Химическая технология топлива. – 1971. – № 5. – С. 114–116.
123. Станкевич А.С. Влияние петрографической неоднородности и окисленности углей на механическую прочность кокса / А. С. Станкевич, В. Н. Круглов, Д. В. Ворсина // Кокс и химия. – 2001. – № 4. – С. 2–10.
124. Alvarez R. Weathering Study of an Industrial Coal Blend Used in Cokemaking / R. Alvarez, C. Barriocanal, M. Casal, M. Diez, J. Cimadevilla, J. Pis, C. Canga // ISIJ International. – 1998. – Vol. 38. – No. 12. – P. 1332.
125. Keating J. Coal Fluidity, Stockpiling and Coke Quality/J. Keating, M. Mahoney, T. Le Bas, B. Wilson, S. McGuire, R. Sakurovs // ACARP report (2003).
126. Price J. Effect of storage at Ambient and Low Temperatures on Coking Properties of Western Canadian Coal / J. Price, J. Gransden, A. Fung // CANMET Report ERP/ERL 84–36 (CF), Dec. 1984.
127. Леонов А. С. О сроках хранения углей / А. С. Леонов, С. Б. Белинский, В. М. Щербина // Кокс и химия. – 1966. – № 3. – С. 15–20.
128. Станкевич А.С. Составление шихт для коксования на основе оптимизации и прогноза прочности кокса по химико-петрографическим показателям углей / А. С. Станкевич, Н. В. Яблочкин, Ю. П. Когтев, Е. А. Карякина, Т. Н. Кулькова // Кокс и химия. – 2002. – № 3. – С. 9–17.

129. Станкевич А.С. Рациональное распределение углей и оптимизация состава шихт для коксования / А. С. Станкевич, А. З. Смелянский, Н. А. Беркутов, Р. Р. Гилязетдинов, Ю. В. Степанов, Н. К. Попова // Кокс и химия. – 2003. – № 9. – С. 8–16.
130. Гагарин С.Г. Взаимосвязь структуры углерода и реакционной способности доменного кокса / С. Г. Гагарин, А. М. Гюльмалиев // Кокс и химия. – 2005. – № 1. – С. 13–18.
131. Alvarez R. Weathering Study of an Industrial Coal Blend Used in Cokemaking / R. Alvarez, C. Barriocanal, M. D. Casal, M. A. Diez, J. L. G. Cimadevilla, J. J. Pis, C. S. Canga // ISIJ International, 1998. – Vol. 38. – No. 12 – P. 1332–1338.
132. Suárez-Ruiz I. Applied coal petrology: the role of petrology in coal utilization / I. Suárez-Ruiz, J. C. Crelling // Elsevier Ltd, 2008. – 388 p.
133. Горелов П.Н. Химические продукты коксования и состав коксового газа в зависимости от степени окисленности углей / П. Н. Горелов, М. С. Котеленец // Кокс и химия. – 1985. – № 5. – С.20–22.
134. Lopez D. Effect of low-temperature oxidation of coal on hydrogen-transfer capability / D. Lopez, Y. Sanada, F. Mondragon // Fuel. – 1998. – V.77. – No. 14. – P.1623
135. Нестеренко Л.Л. Основы химии и физики горючих ископаемых / Л.Л. Нестеренко, Ю.В. Бирюков, В.А. Лебедев. – К.: Вища школа. Головное издательство, 1987. – 359 с.
136. Лукьянов С.П. Длительное хранение углей. / С.П. Лукьянов, К.Я. Полибанов. – М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1957. – 84 с.
137. Саранчук В.И. Окисление и самовозгорание углей / В.И. Саранчук. – Киев: Наукова думка, 1983. – 168 с.
138. Харитонов Г.В. Влияние отдельных структурных элементов на свойства углей / Г.В. Харитонов. – Фрунзе. Изд-во АН Киргизской ССР, 1960.

139. Брик Д.В. Комп'ютерне моделювання сумісного окиснення вугілля і метану / Д.В. Брик, В.І. Копилець // Угলেখимический журнал. – 2015. – №2. – С. 12–16.
140. Стефаник Ю.В. Комп'ютерне моделювання взаємодії модифікованих кластерів вугілля і метану з киснем. І. Вплив кисню на корозійну тривкість металевих стінок печі / Ю.В. Стефаник, В.І. Копилець, Д.В. Брик, Г.А. Білецька // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2001. – №3. – С. 96–99.
141. Шубников А.К. и др. Методы определения склонности углей к окислению и самовозгоранию / Шубников А.К. – Сборник «Окисление и хранение твердых горючих ископаемых». Труды Второго Всесоюзного совещания по хранению твердого топлива. Трансжелдориздат, 1958.
142. Хрисанфова А.И. Технология хранения углей и мероприятия по сокращению потерь топлива / А.И. Хрисанфова, В.Л. Литвинов. – М.: Издательство «Недра», 1970. – 193 с.
143. Шубников А.К., Хрисанфова А.И., Суходровская К.А. Исследования по обоснованию критических температур при хранении углей / А.К. Шубников, А.И. Хрисанфова, К.А. Суходровская – В кн.: Окисление и хранение твердых горючих ископаемых. М.: Трансжелдориздат, 1958. С. 189–202.
144. Хейзе Р. Результаты английских опытов с искусственными пожарами / Р. Хейзе // Bergbau. – 1939. – №52. – С. 41–42.
145. Орешко В.Ф. Исследование процесса окисления каменных углей / В.Ф. Орешко // Доклады АН СССР, 1950. – №3. – С. 445–448.
146. Орешко В.Ф. О температуре воспламенения ископаемых углей / В.Ф. Орешко // Доклады АН СССР, 1950. – №2. – С. 331–333.
147. Карнажицкий В. Органические перекиси / Под редакцией А.Н. Несмеянова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 154 с.
148. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. Утверждено приказом Минпромполитики от 5 июля 2002 г. №305. Харьков. 2001 г. 309 с.

149. Инструкция по устройству и эксплуатации складов для хранения угля на шахтах, карьерах, обогатительных фабриках и сортировках. М., 1970. – 31 с.

150. Типовая инструкция по хранению углей, горючих сланцев и фрезерного торфа на открытых складах электростанций. РД. 34.44.101–96.

151. Правила технической эксплуатации коксохимических заводов. ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии. Москва, 1949. – 183 с.

152. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий ПТЭ-68. – Харьков.: Издательство Прапор, 1970. – 254 с.

153. Хрисанфова А.И. О самовозгорании углещелочного реагента / А.И. Хрисанфова и др. // Сборник «Обогащение и комплексное использование топлива». Изд-во Недра, 1965.

154. Хрисанфова А.И. Борьба с самовозгоранием и потерями угля при хранении / А.И. Хрисанфова и др. – Изд-во ЦБТИМС, 1968.

155. Шубников А.К. Исследование явлений окисления, самонагревания, самовозгорания и хранения твердого топлива / А.К. Шубников, А.И. Хрисанфова // Сборник «Окисление и хранение твердых горючих ископаемых». Труды Второго Всесоюзного совещания по хранению твердого топлива. Трансжелдориздат, 1958.

156. Хрисанфова А.И. Оценка склонности к самовозгоранию углей Канско-Ачинского бассейна, полукокса из них и возможные пути его предотвращения / Хрисанфова А.И. и др. // Сборник «Комплексное использование бурых углей Канско-Ачинского бассейна». Новосибирск: Изд-во «Наука», 1968.

157. Хрисанфова А.И. Предотвращение самонагревания и самовозгорания углей и углистых пород / А.И. Хрисанфова // Сборник «Безопасная эксплуатация породных отвалов». ЦНИИТЭИугля, 1968.

158. Скочинский А.А. Исследования в области применения антипирогенов при борьбе с рудничными пожарами эндогенного



происхождения/А.А. Скочинский, С.З. Макаров // М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947.

159. Маевская В.М. Руководство по применению антипирогенов для предупреждения самовозгорания углей / В.М. Маевская, И.С. Алексеев. – Кемерово: Изд-во ВостНИИ, 1966

160. Кокс доменный ООО «Метинвест Холдинг»: ТУ У 19.1–00190443–065:2015. – ГП «УХИН». – Харьков. – 2015. – 22 с.

161. Кокс доменный марки «Премиум». Технические условия: ТУ У 23.1–00190443–086:2006. – ГП «УХИН». – Харьков. – 2006. – 27 с.

162. Десна Н. А. Методи визначення окисленості вугілля / Н. А. Десна, Д. В. Мірошніченко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я. Тези доповідей XIX міжнародної науково-практичної конференції. У чотирьох частинах. Ч. II. (1–03 червня 2011 р., Харків) за ред. проф. ТОВАЖНЯНСЬКОГО Л.Л. – Харків. НТУ «ХПІ». – 312 с.

163. Десна Н. А. О методах определения окисленности углей / Н. А. Десна, Д. В. Мірошніченко // VII Міжнародна конференція «Стратегія якості у промисловості і освіті» (3–10 червня 2011 р., Варна, Болгарія): Матеріали у 3-х томах. Том I. упорядники: Хохлова Т.С., Хохлов В.О., Ступак Ю.О. – Дніпропетровськ-Варна, 2011. – С. 92–94.

164. Gray R.J. Aging and weathering, in: Klein R., Wellek R., Sample, Selection, Aging, and Reactivity of coal / R.J. Gray, D.E. Lowenhaupt Wiley and Sons, New York, 1989. – P. 255–334.

165. Дроздник І.Д. Стандартизування сучасних методів визначення якості вугільної сировини для коксування / І.Д. Дроздник, Д.В. Мірошніченко, М.Б. Головка, О.В. Іванова, Н.А. Десна // Углекимический журнал. – 2011. – №5–6. – С. 27–39.

166. Вугілля кам'яне. Метод визначення окислення та ступеня окислення: ДСТУ 7611:2014.

167. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы / Ю.В. Карякин. – Москва: ГНТН, 1947. – 574 с.

168. Ахметов Н.С. Неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – Казань. 1967. – 656 с.
169. Камнева А.Н. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А.Н. Камнева, В.В. Платонов. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
170. Яворский Н.А. Физико-химические основы горения твердых ископаемых топлив и графитов / Н.А. Яворский // Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1973. – 254 с.
171. Страшко Б.К. Получение окисленного угля и исследование его ионообменных свойств / Б.К. Страшко, Н.А. Кузин. – В кн. «Синтез и свойства ионообменных материалов». – М.: Наука, 1968, С. 303–309.
172. Кузин Н.А. Получение, исследование свойств и применение окисленных углей / Н.А. Кузин // Адсорбция и адсорбенты. – 1974. – № 2. – С. 10–14.
173. Нейланд О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейланд // М.: Высшая школа, 1990. – 752 с.
174. Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробовувань: ДСТУ 4096–2002 (ISO 1988:1975, ISO 5069–1:1983, ISO 5069–2:1983, NEQ). – [Действующий от 2002–07–01]. – К.: Держстандарт України, 2002. – 16 с. – (Національний стандарт України).
175. Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 1. Загальний вступ: ДСТУ ISO 13909–1:2006 (ISO 13909–1:2001, IDT). – [Действующий от 2009–07–01]. – К.: Держстандарт України, 2009. – 12 с. – (Національний стандарт України).
176. Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 2. Вугілля. Відбирання проб з рухомих потоків: ДСТУ ISO 13909–2:2005 (ISO 13909–2:2001, IDT). – [Действующий от 2009–07–01]. – К.: Держстандарт України, 2009. – 32 с. – (Національний стандарт України).
177. Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 3. Вугілля. Відбирання проб з нерухомих партій : ДСТУ ISO

13909–3:2005 (ISO 13909–3:2001, IDT). – [Действующий от 2009–07–01]. – К.: Держстандарт України, 2009. – 20 с. – (Національний стандарт України).

178. Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 4. Вугілля. Готування проб до випробування: ДСТУ ISO 13909–4 :2005 (ISO 13909–4:2001, IDT). – [Действующий от 2009–07–01]. – К.: Держстандарт України, 2009. – 12 с. – (Національний стандарт України).

179. Паливо тверде мінеральне. Настанова щодо відбирання проб з вугільних пластів: ДСТУ ISO 14180:2003 (ISO 14180:1998, IDT). – [Действующий от 2003–07–01]. – К.: Держстандарт України, 2003. – 12 с. – (Національний стандарт України).

180. Дроздник И. Д. Влияние окисленности на флотационные свойства углей / И. Д. Дроздник, Н. И. Топоркова, О. Н. Сербин, Е. В. Иванова, Н. А. Десна, С. И. Кауфман, Н. П. Скрипченко, А. А. Пастернак, В. В. Дудко // Углекислотный журнал. – 2011. – № 5–6. – С. 18–27.

181. Подгаецкий А.В. О роли железосодержащих минеральных компонентов в формировании свойств углей / А.В. Подгаецкий, С.А. Эпштейн, В.И. Минаев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – №3. – С. 306–318.

182. Паливо тверде. Визначення та наведення показників фракційного аналізу. Загальні вимоги до апаратури та методики: ДСТУ 3550–97 (ГОСТ 4790–93); (ISO 7936–1992). – [Действующий от 1997–07–01]. – К.: Держстандарт України, 1997. – 58 с. – (Національний стандарт України).

183. Клешня Г.Г. Использование метода определения окисленности углей в ЦЗЛ ПАО «АКХЗ» / Г.Г. Клешня, О.Ю. Лаврова, Н.М. Ревенко, И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна, Е.В. Иванова // Кокс и химия. – 2013. – № 11. – С. 17–23.

184. Пробирки: ТУ У 00480945–009–99.

185. Кнуныц И.Л. и др. Химическая энциклопедия (том 1). – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.

186. Овчинникова С.А. Совершенствование метода по определению окисленности углей в ЦЗЛ ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» / С.А. Овчинникова, Т.Г. Кириллова, Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна, Е.В. Иванова // Угলেখимический журнал. – 2014. – №1–2. – С. 17–25.
187. Кучер Р. В. О медленном твердофазном окислении природного угля / Р.В. Кучер, В.А. Компанец // Доклады АН СССР. – 1971. – № 7. – С. 638–640.
188. Кучер Р. В. Исследование процесса медленного окисления каменных углей / Р.В. Кучер, В.А. Компанец // Химическая технология. – 1974. – № 4. – С. 22–25.
189. Шендрик Т.Г. Ингибированное гидрохиноном окисление каменного угля / Т.Г. Шендрик, Н.Ю. Лавренкова, В.А. Компанец // Доклады АН СССР. – 1978. – № 1. – С. 45–57.
190. Хрисанфова А. И. Ингибирование окислительных процессов в углях / А.И. Хрисанфова // Химия твердого топлива. – 1971. – № 5. – С. 153–155.
191. Компанец В.А. Кинетические закономерности изменения кислородсодержащих групп при высокотемпературном окислении каменных углей / В.А. Компанец, Т.Г. Шендрик, Л.Ф. Бутузова и др. // Химия твердого топлива. – 1977. – № 1. – С. 31–37.
192. Компанец В. А. Влияние  $\alpha$ -нафтиламина на окисление угля марки Д / В.А. Компанец, Р.В. Кучер, Т.Г. Шендрик // Химия твердого топлива. – 1978. – № 3. – С. 69–73.
193. Мирошниченко Д.В. Исследование кинетических характеристик окисления углей / Д.В. Мирошниченко, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан, Е.В. Иванова, К.Н. Сорокотяга, Н.А. Десна // Кокс и химия. – 2012. – № 3. – С. 6–15.
194. Методика выполнения измерений температуры возгорания углей по методу ИГД АН СССР и установления степени их окисленности по методу ИГД АН СССР-УХИН. – Харьков: УХИН, 2009. – 10 с.
195. Химические реактивы и препараты. Справочник, под общ. ред. В. И. Кузнецова. – М.-Л.: ГХМ, 1953.

196. Перрин Д. Органические аналитические реагенты, пер. с англ. / Д. Перрин. – М.: Мир, 1967. – 407 с.
197. Бусев А. И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа / А.И. Бусев – М.: Издательство Московского университета, 1972. – 247 с.
198. Мирошниченко Д.В. Разработка стандартного образца с фиксированной температурой возгорания / Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна, Е.В. Иванова, Ю.В. Николайчук // Углекимический журнал. – 2015. – №.2. – С. 8–11.
199. Корольченко А. Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. - 2-е изд., перераб. и доп. / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. – М.: Асс. Пожнаука, 2004. – Ч.1. – 713 с.
200. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия: ГОСТ 4453–74.
201. Угли каменные. Метод определения пластометрических показателей: ГОСТ 1186–87. – [Действующий от 1988–01–01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. – 17 с. – (Межгосударственный стандарт).
202. Жидко А.С. Исследование жирных углей Донбасса с целью их более рационального использования в шихтах для коксования: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / А.С. Жидко. – Харьков, 1967. – 22с.
203. Дроздник И.Д. Методика проведения «ящичных» коксований проб угольных концентратов (шихт) в условиях коксохимического производства ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»/ И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко // УХИН. – 2011. – 16 с.
204. Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий состава материалов черной металлургии: СОУ-Н МПП 77.080–011:2004.
205. Гагарин С.Г. Регрессионный анализ состава и свойств мацералов разновосстановленных углей Кузбасса // Кокс и химия. – 1998. – №2. – С. 2–6

206. Выгодский М. Я. Справочник по высшей математике / М. Я. Выгодский. – Москва: Издательство АСТ, 2010. – 704 с.
207. Резник М.Г. Исследование динамики низкотемпературного окисления твердых горючих ископаемых / М.Г. Резник, Е.Я. Эйдельман // Химия твердого топлива. – 1971. – №5. – С. 64–67.
208. Marsh H. The surface areas of coals as evaluated from the adsorption isotherms of carbon dioxide using the Dubinin-Polanyi equation / H. Marsh, T. Siemieniewska // Fuel. – 1965. – Vol. 44. – №5. – P. 355–357.
209. Walker P.L. Measurement of the ultrafine surface area of coals / P.L. Walker, K. Kini // Fuel. – 1965. – Vol. 44. – №6. – P. 453–459.
210. Зубкова Ю.Н. Зависимость величины сорбционного объема от стадии метаморфизма углей Донбасса / Ю.Н. Зубкова, Р.В. Пржегорлинская, В.И. Пржегорлинский // Химия твердого топлива. – 1974. – №6. – С. 45–48.
211. Давыдова М.А. Применение метода рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами к исследованию субмикropористости ископаемых углей / М.А. Давыдова, Г.М. Плавник // Изв. АН СССР. Отделение техн. наук. Metallургия и топливо. – 1960. – №6. – С. 150–155.
212. Русьянова Н.Д. Угলেখимия/ Н.Д. Русьянова.– М.: Наука, 2000.– 316 с.
213. Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація: ДСТУ 3472–1996 . – [Действующий от 1997–01–01]. – К.: Держстандарт України, 1997. – 22 с. – (Національний стандарт України).
214. Кафтан Ю.С. Технологическая ценность угля шахты «Красноармейская Западная № 1» / Ю.С. Кафтан, И.Д. Дроздник, С.С. Торяник, Н.Б. Бидоленко, А.Р. Давидзон // Угলেখимический журнал. – 2002. – № 3–4. – С. 3–7.
215. Васильев Ю.С. Важнейшая роль товарной продукции шахты «Красноармейская Западная № 1» в сырьевой базе коксования заводов Украины / Ю.С. Васильев // Угলেখимический журнал. – 2003. – № 3–4. – С. 67–68.

216. Давидзон А.Р. Особенности элементного состава, структуры и свойств угля шахты «Красноармейская Западная № 1» / А.Р. Давидзон, И.Д. Дроздник // Углекимический журнал. – 2003. – №3–4. – С. 13–16.

217. Давидзон А. Р. Исследование угля шахты «Красноармейская Западная №1» как важного компонента сырьевой базы Украины / А.Р. Давидзон, Т.Г. Шендрик, Л.В. Пашенко и др. // Кокс и химия. – 2004. – № 3. – С. 8–11.

218. Давидзон А.Р. Научное обоснование генетического типа и марочной принадлежности угля шахты «Красноармейская Западная № 1» / А.Р. Давидзон, И.Д. Дроздник, Н.Б. Бидоленко // Углекимический журнал. – 2004. – № 3–4. – С. 12–16.

219. Давидзон А.Р. Разработка рациональных составов шихты для коксования на основе угля шахты «Красноармейская Западная № 1» / А.Р. Давидзон, И.Д. Дроздник, М.Л. Улановский, С.С. Торяник, Д.В. Мирошниченко, Н.Б. Бидоленко, Е.Б. Прибавкина // Углекимический журнал. – 2005. – № 1–2. С. 20–26.

220. Schutt E. Zur Kinetik der Oxydation von Steinkohlen. I. Versuch einer reactions-kinetischen Beschreibung. / E. Schutt // Erdöl und Kohle. – 1964. – V.17. – No. 12. – S. 985–991.

221. Стромберг А. Г. Физическая химия: Учеб. для хим.-технол. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. Под ред. А.Г. Стромберга – М.: Высшая школа, 1998. – 496 с.

222. Кочергин С. М. Краткий курс физической химии. Учеб. пособие для вузов – 2-е изд., перераб. и доп. / С. М. Кочергин, Г. А. Добренев, В. Н. Никулин и др. – под ред. Кондратьева С.Н. – М.: Высшая школа, 1978. – 312 с.

223. Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии: Учебное пособие для хим. технол. спец. Вузов. – 6-е изд., перераб. и доп./ И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 с.

224. Carpenter D.L. The initial stages of the oxidation of coals / D. L. Carpenter, D. G. Giddings // Fuel. – 1964. – V. 43. – No.4. – P. 247–266.

225. Кутепов А.М. Общая химическая технология. Учеб. для техн. вузов. / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Высшая школа, 1985. – 448 с.

226. Соснова Е. Б. Вопросы трактовки отдельных методических положений основных методов определения спекаемости углей (оказание консультативной помощи лабораториям коксохимических предприятий) / Е. Б. Соснова // Угلهхимический журнал. – 2008. – № 3–4. – С. 76–79.

227. Нестерова В. Г. Разработка методов определения признаков окисления углей на ранних стадиях их эндогенного самовозгорания: Автореферат дис. кан. техн. наук. / В.Г. Нестерова. – Москва, 2011. – 24 с.

228. Мирошниченко Д.В. Влияние степени окисленности углей на качество кокса / Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна // Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды: сборник трудов I Межотраслевой научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, 27–28 марта 2012 г., г. Харьков – Харьков, 2012. – УкрГНТЦ «Энергосталь». – С. 179–189.

229. Мирошниченко Д.В. Лабораторные и опытно-промышленные коксования угольных шихт с различным долевым участием окисленных углей / Д.В. Мирошниченко, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан, Н.Б. Бидоленко, Н.А. Десна // Кокс и химия. – 2012. – №5. – С. 2–9.

230. Мирошниченко Д.В. Влияние степени окисленности углей на качество кокса / Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна // Казантип-ЭКО-2012 Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения. XX Юбилейная международная научно-практическая конференция (4–8 июня 2012 г., г. Щелкино, АР Крым) Сборник трудов в 3 томах, том.1– Харьков, 2012. – С. 161–171.



231. Десна Н.А. Использование окисленных углей в шихтах для коксования / Н.А. Десна, Д.В. Мирошниченко // VIII Міжнародна конференція «Стратегія якості у промисловості і освіті» (8–15 червня 2012 р., Варна, Болгарія): Матеріали у 3-х томах. Том I. упорядники: Хохлова Т.С., Хохлов В.О., Ступак Ю.О. – Дніпропетровськ-Варна, 2012. – С. 66–68.

232. Десна Н. А. Исследование кинетики окисления углей разной степени метаморфизма / Н. А. Десна, Д. В. Мирошниченко // VI науково-технічна конференція «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості»: зб. тез доповідей. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – С.51.

233. Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования: ГОСТ 18635–73. – [Действующий от 1974–01–01]. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1973. – 11 с. – (Межгосударственный стандарт).

234. Мукина Н. В. Прогноз выхода химических продуктов коксования по данным элементного анализа исходных углей / Н. В. Мукина, С. П. Жадан, Е. П. Черноусова, И. Д. Дроздник, Д. В. Мирошниченко, М. Б. Головкин, Н. А. Десна // Углекислотный журнал. – 2011. – № 3–4. – С. 13–19.

235. Hermann W. Coke reactivity and Coke strength. Part 1: Coke reactivity-Summary and Outlook / W. Hermann // Cokemaking International. – 2002. – V.14. – No.1. – P. 18–31.

236. Проскуряков А. Е. Зависимость оптических структур коксов из каменных углей от их петрографических особенностей / А. Е. Проскуряков, А. С. Станкевич, Н. И. Подчищаева, М. Б. Школлер // Кокс и химия. – 1988. – №1. – С. 17–19.

237. Скляр М. Г. Дериватографическое исследование химической активности коксов, полученных из углей различной степени метаморфизма / М. Г. Скляр, В. Х. Данг, А. П. Каширская // Кокс и химия. – 1986. – №11. – С. 20–23.

238. Влияние оптической текстуры на реакционную способность и прочность кокса / Реф. Д.А. Цикарев // Кокс и химия. – 1990. – №11. – С. 51.

239. Гагарин С. Г. Количественная оценка влияния микротекстуры на физико-химические и прочностные свойства кокса / С. Г. Гагарин, Т. Г. Гладун, А. П. Фомин и др. // Кокс и химия. – 1991. – №2. – С. 14–15.

240. Скляр М. Г. Оптическая текстура и реакционная способность кокса / М. Г. Скляр, С. А. Слободской, В. Х. Данг, Г. А. Гамазина // Кокс и химия. – 1988. – №3. – С. 9–10.

241. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры: ГОСТ 26132–84. – [Действующий от 1985–07–01]. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1984. – 9 с. – (Межгосударственный стандарт).

242. Thomas K.M. The effect of oxidation on the thermoplastic and coking properties of coal at elevated pressures / K.M. Thomas, A.P. Tytko, M.J. Mulligan, P.D. Green // Fuel. – 1992. – Vol. 71. – No. 2. – P. 169–181.

243. Patric J.W. The influence of pressure on the development of optical anisotropy during carbonization of coal / J.W. Patric, K.M. Thomas, A. Walker, P.D. Green // Fuel. – 1989. – Vol. 68. – No.2. – P. 149–154.

244. Зашквара В.Г. Исследование окисляемости донецких каменных углей при хранении их на складах и установление оптимальных сроков хранения углей. Отчет по теме 01–5. УХИН / В.Г. Зашквара, М.С. Литвиненко, С.Г. Аронов. – Харьков, 1952. – 193 с.

245. Зашквара В.Г. Исследование вопросов окисляемости углей с целью ликвидации потерь и изменения качества их при хранении. Отчет по теме 01–7. УХИН / В.Г. Зашквара, М.С. Литвиненко, Н.Р. Кушниревич. – Харьков, 1954. – 134 с.

246. Мирошниченко Д.В. К вопросу о научном обосновании предельных сроков хранения коксующихся углей на основании изменения их спекаемости и коксуемости / Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна // Углекимический журнал. – 2015. – №2. – С. 3–12.

247. Опейда Л.И. Кинетика окисления сапропелитовых углей в щелочных средах / Л.И. Опейда, М.А. Симонов, А.Г. Матвиенко // Наукові праці

Донецького національного технічного університету. Серія: «Хімія і хімічна технологія». – Донецьк: ДонНТУ, 2009. – Випуск 144. – С. 104–109.

248. Андреев Г.Г. Курс лекций по химической гетерогенной кинетике Учебное пособие / Г.Г. Андреев. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 120 с.

249. Сакович Г.В. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время / Г.В. Сакович // Учен. зап. Томского Гос. Ун-та, 1955. – Том 26. – С. 103–107.

250. Huffman G.P. Comparative sensitivity of various analytical techniques to the low-temperature oxidation of coal / G.P. Huffman, F.E. Huggins, G.R. Dunmyre, A.J. Pignocco, M.C. Lin // Fuel. – 1985. – V. 64. – No. 6. – P. 849–856.

251. Cagigas A. A comparison of various characterization techniques for low-temperature oxidation of coal / A. Cagigas, J.B. Escudero, M.J.D. Low, J.J. Pis, J.M.D. Tascon // Fuel Processing Technology. – 1987. – V. 15. – P. 245–256.

252. Wu M.M. Low-temperature coal weathering: its chemical nature and effects on coal properties / M.M. Wu, G.A. Robbins, R.A. Winschel, F.P. Burke // Energy and Fuels. – 1988. – V.2. – No. 2. – P. 150–157.

253. Wu M.M. Weathering effects on the thermoplastic and froth flotation properties of bituminous coal / M.M. Wu, R.A. Winschel, G.A. Robbins // Proc. Ironmaking Conf. AIME, 1988. – V. 47. – P. 127.

254. Караваев Н.М. О выветривании каменных углей / Н.М. Караваев, И.Б. Рапопорт, В.А. Холлер // Химия твердого топлива. – 1934. – Т.5. – №6. – С. 510–525.

255. Jones R.E. The role of the peroxidic complex in the low temperature oxidation of carbon / R.E. Jones, D.T. Townend // Journal Chem. Phys. – 1950. – V.47. – №3. – P. 348–357.

256. Jones R.E. The oxidation of coal / R.E. Jones, D.T. Townend // Journal Soc. Chem. Ind. – 1949. – V. 68. – №2. – P. 197–203.

257. Харитонов Г.В. Влияние отдельных структурных элементов углей на их окисляемость, химические и технологические свойства: Автореферат

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук / Г.В. Харитонов. – М., 1959. – 39 с.

258. Гуха Ш. Определение перекисных соединений в углях / Ш. Гуха, А.И. Камнева // Химия твердого топлива. – 1961. – №3. – С. 64–67.

259. Камнева А.И. Влияние степени измельчения на образование перекисных соединений при окислении углей воздухом / А.И. Камнева, Ш. Гуха, Н.А. Смирнягина // Химия твердого топлива. – 1969. – №5. – С. 115–117.

260. Эмануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н.М. Эмануэль, Г.Е. Замков, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1973. – 279 с.

261. Веселовский В.С. Изучение скорости окисления углей и сульфидных руд / В.С. Веселовский, Е.А. Терпогосова, Н.Д. Алексеева // Проблемы рудничной аэрологии. – М.: Издательство АН СССР, 1963. – С. 261–271.

262. Дюканов А.Г. Рентгенографическое и дериватографическое исследование углей в пластическом состоянии / А.Г. Дюканов, М.Л. Улановский // Сб. «Теория и практика подготовки и коксования углей». – М.: Издательство «Металлургия», 1976. – С. 87–97.

263. Лебедев В.В. Переработка твердых горючих ископаемых с применением высоких скоростей и энергий / В.В. Лебедев, Г.В. Сперанская, И.Л. Фарберов и др. // Химия и переработка топлив. – 1974. – Т. 29. – № 2. – С. 3–13.

264. Мирошниченко Д.В. Исследование процесса окисления углей в промышленных условиях. Сообщение 1. Кинетика процесса естественного окисления. / Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна, М.Л. Улановский // Кокс и химия. – 2014. – №7. С. 26–34.

265. Орешко В.Ф. Об окислении углей разной степени метаморфизма / В.Ф. Орешко // Известия АН СССР. ОТН. М., 1951. – №7. – С. 1031–1040.

266. Кушнеревич Н.Р. Изменение величины давления расpiration при коксовании в генетическом ряду донецких углей / Н.Р. Кушнеревич // Труды УХИНа. В. I (XXIII). – М.: Госметаллургиздат, 1948. – С. 43–58.
267. Мирошниченко Д.В. Исследование процесса окисления углей в промышленных условиях. Сообщение 2. Изменение пластично-вязких свойств углей при окислении / Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2014. – №10. – С. 2–8.
268. Луазон Р. Кокс / Р. Луазон, П. Фош, А. Буайе. Пер. с франц. – Москва: Металлургия, 1975. – 520 с.
269. Угли каменные. Метод определения дилатометрических показателей в приборе Одибера-Арну: ГОСТ 13324–94 (ИСО 349–75).
270. Кроль В.Л. Изменение кузнечных и карагандинских углей при хранении / В.Л. Кроль, М.Г. Фельдбрин, В.В. Богоявленский, Е.А. Херсонская // Сталь. – 1952. – №4. – С. 298–303.
271. Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. / М.Г. Скляр // М.: Металлургия. – 1984. – 200 с.
272. Sandor V. Aromatizitäts und molekulargewichtsbestimmung von Kohlen, Vitriten und Kohlenextrakten / V. Sandor // Brennstoff-Chemie. – 1961. – V. 42 (6). – P. 192–194.
273. Ван Кревелен Д. Наука об угле / Д. Ван Кревелен, Ж. Шуер. – М.: «Госгортехиздат», 1960. – 302 с.
274. Аронов С.Г. Химия твердых горючих ископаемых / С.Г. Аронов, Л.Л. Нестеренко. – Харьков: Издательство Харьковского государственного университета, 1960. – 372 с.
275. Балаева Я.С. Прогноз классификационных показателей углей. Сообщение 2. Максимальная влагоемкость / Я.С. Балаева, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2015. – №12. – С. 7–13.
276. Угли бурые, каменные и антрацит. Методы определения максимальной влагоемкости: ГОСТ 8858–93 (ИСО 1018–75). Госстандарт России. – М.: Стандарты, 1995. – 19 с.

277. Мирошниченко Д.В. Особенности окисления угля шахтоуправления «Покровское» в лабораторных и опытно-промышленных условиях. Сообщение 1. Кинетика окисления и технологические свойства / Д.В. Мирошниченко, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна // Кокс и химия. – 2015. – №3. – С. 2–10.
278. Сытник А.В. Давление расpiration углей различных генетических и технологических свойств / А.В. Сытник, В.М. Кузниченко, Д.В. Мирошниченко // Кокс и химия. – 2011. – №1. – С. 2–5.
279. Мирошниченко Д.В. Обоснование предельных сроков хранения углей в штабелях открытого склада / Д.В. Мирошниченко // Экология и промышленность. – 2015. – №2. – С. 50–57.
280. Маевская В.М. Факторы, обуславливающие окисление и самовозгорание углей / В.М. Маевская // Химия твердого топлива. – 1971. – №5. – С. 136–138.
281. Крикунов Г.Н. Петрографический метод определения химической активности угля к самовозгоранию / Г.Н. Крикунов // Вопросы борьбы с газом, угольной пылью и подземными пожарами на шахтах Карагандинского бассейна, 1966. – Вып. 19. – С. 312–320.
282. Stopes M.C. On the petrology of banded bituminous coal / M.C. Stopes // Fuel. – 1935. – V.14. – No.8. – P. 249–250.
283. Мирошниченко Д.В. Исследование процесса окисления углей в промышленных условиях Сообщение 3. Механическая прочность кокса / Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2014. – №12. – С. 2–9.
284. Мирошниченко Д.В. Исследование процесса окисления углей в промышленных условиях Сообщение 4. Температура угля в штабеле / Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2015. – №2. – С. 2–8.
285. Мирошниченко Д.В. Исследование процесса окисления углей в промышленных условиях. Сообщение 5. Обоснование предельных сроков

хранения углей / Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2015. – №4. – С. 7–11.

286. Мирошниченко Д.В. Обоснование предельных сроков хранения углей в штабелях открытого склада / Д.В. Мирошниченко // Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды: сборник трудов IV Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, 25–26 марта 2015 г., Х.: ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», 2015 г. – С. 55–67.

287. Castro-Diaz M. Optimizing the viscoelastic properties of weathered coking coals through the addition of carbonaceous materials /M. Castro-Diaz, C. Barriocanal, E. Diaz-Faes, S. Kokonya, A. Quinn, C. Snape // ICCS&T/ACSE 27 Sept–01 Oct. 2015, Melbourne, Australia P. 1–5.

288. Castro-Diaz M. Utilization of Carbonaceous Materials to Restore the coking properties of weathered coals / M. Castro-Diaz, M.F. Vega, C. Barriocanal, C. Snape // Energy and Fuels. – 2015. – V.29. – P. 5744–5749.

289. Доменные печи. Нормативы расхода кокса. Руководящий документ. Москва, 1987. – 14 с.

290. Кокс с размером кусков 20 мм и более. Определение механической прочности: ДСТУ 2206–93 (ГОСТ 5953–93) (ISO 556:1980).

291. Мирошниченко Д.В. Размолоспособность углей / Д.В. Мирошниченко // Кокс и химия. – 2013. – №12. – С. 20–27.

292. Дроздник И.Д. Совершенствование схем подготовки углей в условиях межбассейновой сырьевой базы коксования / И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, В.М. Ладыжинский, Ю.В. Бессчастный, Н.И. Топоркова // Углекимический журнал. – 2010. – №3–4. – С. 17–24.

293. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий (ПТЭ – 2017).– Харьков. 2017 г. 282 с.

294. Мірошніченко Д.В. Кінетичні параметри окиснення вугілля / Д.В. Мірошніченко // VII Міжнародна науково-технічна конференція

студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Тези доповідей. IV том. 27 – 29 квітня 2015 р., Україна, Дніпропетровськ. – С. 181–182.

295. Мірошніченко Д.В. Дослідження механізму окиснення вугілля / Д.В. Мірошніченко, Н.А. Десна // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості»: зб. тез доповідей. – Львів: Видавництво Львівської політехніки. – 2014. – С. 38.

296. Miroshnichenko D. Investigation of oxidation kinetics of coal of industrial grain size / D. Miroshnichenko, N. Desna // Karbo. – 2015. – Nr.1 – P. 21–28.

297. Fernandez J.B. Oxidacion de los carbonos en atmosfera ordinaria. 1. Su influencia en el hinchamiento Audibert-Arnu / J.B. Fernandez // Bol. Inform. Inst. nac. Carbon. – 1963. – Vol.12. – No.57. – P. 51–63.

298. Munzner H. Zur Kinetik der Kohlenoxydation in temperaturbereich 30–100 °C / H. Munzner, W. Peters // Brennst.-Chem. – 1965. – Vol.46. – No.2. – S. 339–407.

299. Langhoff J. Zur gravimetrischen Bestimmung der O<sub>2</sub>-Aufnahme von Steinkohlen bei Raumtemperatur / J. Langhoff, W. Peters // Erdol und Kohle. – 1964. – Vol. 17. – No. 11. – S. 900–908.

300. Kroger C. Die Verwitterung von Steinkohlen / C. Kroger, E. Beier // Brennst.-Chem. – 1962. – Vol. 43. – No.11. – S. 328–335.

301. Кучер Р.В. Окислительная хемолюминесценция углей / Р.В. Кучер, И.А. Опейда, И.Н. Думбай // Химия твердого топлива. – 1975. – №4. – С. 53–56.

302. Клешня Г.Г. О практическом значении методики определения окисленности каменного угля / Г.Г. Клешня, О.Ю. Лаврова, Н.М. Ревенко, И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошніченко, Н.А. Десна, Е.В. Иванова // Углекимический журнал. – 2013. – №5. – С. 27–32.

303. Калач Н.И. О влиянии различных факторов на насыпную массу угольной шихты / Н.И. Калач // Кокс и химия. – 1976. – №9. – С. 9–10.



304. Златин Л.Е. Оптимальное измельчение и насыпная масса угольной шихты / Златин Л.Е., Ишутина Л.М., Кузеванова А.В., Штейн А.Л., Денисов А.М. // Кокс и химия. – 1972. – №5. – С. 6–9.

305. Златин Л.Е. Влияние различных факторов на насыпную массу углей и шихт / Златин Л.Е., Ишутина Л.М., Швед В.С., Денисов А.М., Кузеванова А.В. // Кокс и химия. – 1974. – №3. – С. 8–10.

306. Мирошниченко Д.В. Влияние окисленности на насыпную плотность угля / Д.В. Мирошниченко // Кокс и химия. – 2014. – №5. – С. 2–9.

307. Мирошниченко Д.В. Насыпная плотность углей / Д.В. Мирошниченко // Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды: сборник трудов III Межотраслевой научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, 26 – 27 марта 2014 г., Х.: НТМТ, 2014. – С. 61–72.

308. Miroshnichenko D. Relationship between oxidation and packing density of coals / D. Miroshnichenko, N. Desna // Karbo. – 2015. – Nr. 3 – P. 42–49.

309. Методика определения насыпной плотности угольных концентратов и угольной шихты фактической влажности и крупности в условиях КХП ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог». УХИН. – Х.: 2009. – 8 с.

310. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента / Л. З. Румшинский. – М.: Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1971. – 192 с.

311. Белошапка И.В. Влияние качества угольных концентратов на их насыпную плотность / И.В. Белошапка, И.И. Сикан, Б.Я. Василенко, Н.В. Мукина, С.С. Селин, О.Я. Кобзарь, И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, Е.В. Иванова, Н.А. Десна // Углекимический журнал. – 2011. – №3–4. – С. 9–12.

312. Скрипченко Н.П. Разработка метода определения насыпной плотности углей УПЦ-2 ПАО «АКХЗ» / Н.П. Скрипченко, А.П. Худокормов, А.В. Косминский, А.А. Суханов, Д.В. Мирошниченко, В.И. Мещанин // Углекимический журнал. – 2013. – №5. – С. 23–27.

313. Мирошниченко Д.В. Особенности окисления угля ш/у «Покровское» в лабораторных и естественных условиях. Сообщение 2. Лабораторные коксования опытных шихт / Д.В. Мирошниченко, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна, М.Б. Головки // Кокс и химия. – 2015. – №5. – С. 6–12.

314. Мирошниченко Д.В. Окисление угля ш/у «Покровское» в лабораторных и опытно-промышленных условиях / Д.В. Мирошниченко // Наукова Україна. Збірник матеріалів Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю 25 травня 2015 р. – Дніпропетровськ: «Sekum Software», 2015. – С. 286–287.

315. Золотарев И.В. Формирование механической прочности и ситового состава доменного кокса, полученного из шихт с различным участием угля ОАО «УК «Шахта «Красноармейская Западная №1» / И.В. Золотарев, И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан, И.В. Шульга, Э.И. Торяник, Н.Б. Бидоленко, Ю.В. Бессчастный, М.Б. Головки, А.В. Сытник, А.Р. Давидзон // Углекислотный журнал. – 2010. – №3–4. – С. 31–37.

316. Грязнов Н.С. Основы теории коксования / Н.С. Грязнов. – М.: Металлургия, 1976. – 312 с.

317. Мірошниченко Д.В. Підготовка окисненого вугілля до коксування / Д.В. Мірошниченко // Донбас 2020: перспективи розвитку очима молодих вчених: VIII Міжнародний науково-практичний форум (Покровськ, 31 травня – 1 травня 2016 р.). Донецький національний технічний університет. – Покровськ: «ДонНТУ», 2016. – С. 141–144.

318. Малий Є.І. Модифікація вугілля і вугільної шихти для підвищення якості коксу як доменного палива / Є.І. Малий, М.А. Старовойт // Углекислотный журнал. – 2013. – №3. – С. 8–16.

319. Малый Е.И. Исследование влияния некоторых технологических параметров на процесс легкой гидрогенизации газового угля / Е.И. Малый // Углекислотный журнал. – 2015. – №6. – С. 16–21.

320. Патент України на корисну модель №75805. Шихта для виробництва спеціальних видів коксу / Пиш'єв С.В., Присяжний Ю.В., Гунька В.М., Мірошніченко Д.В., Соснова О.Б. Опубл. 10.12.2012. – Бюл. №23.

321. Pyshyev S. Desulphurization and usage of medium-metamorphized black coal. 1. Determination of the optimal conditions for oxidative desulphurization / S. Pyshyev, Y. Prysiazhnyi, D. Miroshnichenko, H. Bilushak and R. Pyshyeva // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol.8. – No.2. – P. 225–234.

322. Prysiazhnyi Y. Desulphurization and usage of medium-metamorphized black coal. 2. Desulphurization coal used as an additive for the production of special types of coke / Y. Prysiazhnyi, S. Pyshyev, V. Kochubey and D. Miroshnichenko // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol.8. – No.4. – P. 467–474.

323. Патент України на корисну модель №104190. Спосіб отримання коксу / Д.В. Мірошніченко, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна. Опубл. 12.01.2016. – Бюл. №1.

324. Мірошніченко Д.В. Вплив окиснення вугілля на його коксівність / Д.В. Мірошніченко // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості»: зб. тез. доповідей. – Львів: Видавництво Львівської політехніки. – 2016. – С. 31.

325. Мірошніченко Д.В. Особенности окисления жирного угля. Сообщение 1. Давление расpirания / Д.В. Мірошніченко, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна, А.В. Сытник // Кокс и химия. – 2015. – №.10. – С. 12–18.

326. Енергозбереження. Коксохімічне виробництво. Ресурси енергетичні вторинні. Методика визначення показників виходу та використання: ДСТУ 4370:2011.

327. Инструкция по регулированию обогрева коксовых печей. Всесоюзная коксохимстанция, Харьков, 1968. – 55 с.

## ДОДАТОК

МІНІСТЕРСТВО ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ  
І ТОРГІВЛІ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ  
ІНСТИТУТ (УХІН)»

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ  
ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ ОКИСНЕНОГО ВУГІЛЛЯ  
ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ДОМЕННОГО КОКСУ

Харків  
2016

## ПЕРЕДМОВА

1 РОЗРОБЛЕНО: Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут ( ДП «УХІН»)).

РОЗРОБНИКИ: Дроздник І. Д., к.т.н.; Десна Н. А., к.т.н.; Кафтан Ю. С., к.т.н.; Мірошніченко Д. В., к.т.н.; Шульга І.В., к.т.н.

2 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: УНПА «УКРКОКС» (наказ №15 від 15 червня 2016 р.)

3 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ

Право власності на цей документ належить УНПА «УКРКОКС». Відтворювати, тиражувати і розповсюджувати цей документ повністю або частково на будь-яких носіях інформації без офіційного дозволу заборонено. Щодо врегулювання прав власності звертатися до УНПА «УКРКОКС».

## ЗМІСТ

1 Сфера застосування.....	4
2 Нормативні посилання.....	4
3 Терміни та визначення.....	5
4 Рекомендації щодо використання окисненого вугілля при виробництві коксу.....	6
4.1 Підготовка вугілля до коксування.....	7
4.2 Технологія коксування.....	10
4.3 Контроль виробництва.....	10

## 1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці методичні рекомендації призначені для раціонального використання окисненого вугілля в шихтах коксохімічних підприємств України.

Ці рекомендації поширюються на технологічні процеси у вуглепідготовчих та коксових цехах коксохімічних підприємств під час виробництва коксу із шихт з використанням окисненого вугілля.

## 2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

В цих методичних рекомендаціях є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 2401 94 Кокс кам'яновугільний і пековий. Терміни та визначення

ДСТУ 2206 93 (ISO 556:1980) Кокс з розміром кусків 20 мм і більше.

Визначення механічної міцності

ДСТУ 3472 96 Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація

ДСТУ 4096 2002 Вугілля буре, кам'яне та антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробувань

ДСТУ 4370:2011 Енергозбереження. Коксохімічне виробництво. Ресурси енергетичні вторинні. Методика визначення показників виходу та використання

ДСТУ 7611:2014 Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення та ступеня окиснення

ГОСТ 18635 73 Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования НАПБ 01.039 2001 Правила пожежної безпеки для коксохімічних підприємств.

Правила технічної експлуатації коксохімічних підприємств. Затв. Наказом Мінпромполітики України № 305 від 05.07.2002. Харків. 2001. 309 с.



Доменные печи. Нормативы расхода кокса. Руководящий документ МЧМ СССР (Доменні печі. Нормативи витрати коксу. Керівний документ МЧМ СРСР). Москва. 1987. 14 с.

Доменные печи. Нормативы расхода кокса и производительности. Руководящий документ. РД 3409 3721 2015. ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ». Введено распоряжением № 231 от 19.06.2015 г.

Положення про технологічні регламенти для виробництва продукції на коксохімічних підприємствах. Затв. Наказом Мінпромполітики України № 283 від 13.10.2011.

Методичні рекомендації з виробництва доменного коксу поліпшеної якості. Затв. Наказом Мінпромполітики України № 271 від 27.09.2011.

Инструкция по регулированию обогрева коксовых печей № 38-84. Всесоюзная коксохимстанция, Харьков, 1984, 55 с.

### 3 ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

У цих рекомендаціях застосовують терміни та визначення понять, які зазначені нижче.

3.1 Показник окиснення вугілля ( $\Delta t$ , °C) різниця між температурою займання відновленого і температурою займання випробовуваного вугілля (ДСТУ 7611).

3.2 Шихта вугільна суміш вугілля різних марок з властивостями згідно ДСТУ 3472, необхідними для отримання коксу потрібної якості.

#### 4 РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ ОКИСНЕНОГО ВУГІЛЛЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ДОМЕННОГО КОКСУ

Дані рекомендації базуються на результатах досліджень при виконанні науково-дослідних робіт ДП «УХІН» разом з коксохімічними підприємствами України у 2009-2015 роках, зокрема НДР «Дослідження насипної густини компонентів вугільної сировинної бази КХВ та розробка інструкцій з визначення залишків вугілля на закритому вугільному складі» з ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» (№ держ. реєстр. 0109U006533); НДР «Дослідження впливу ступеня окиснення вугілля і шихт на їх технологічні властивості та якість одержаного коксу і розробка державного стандарту (ДСТУ) на визначення ступеня окиснення вугілля» з ПрАТ «АКХЗ» (№ держ. реєстр. 0109U006533), ПАТ «Алчевсккокс» (№ держ. реєстр. 0111U006908), з КХВ ПАТ «Евраз-ДМЗ ім. Петровського» (№ держ. реєстр. 0111U008070), ПрАТ «Запоріжкокс» (№ держ. реєстр. 0111U009216); НДР «Розробка рекомендацій щодо зберігання і використання вугілля з підвищеною штабельною температурою та різним ступенем окиснення у сировинній базі КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» з метою безпеки його зберігання і стабілізування якості коксу» (№ держ. реєстр. 0111U009227); «Розробка стандартного зразка підприємства для метода з визначення окиснення вугілля» на ПрАТ «АКХЗ» (№ держ. реєстр. 0114U004299, № держ. реєстр. 0115U003888), ПрАТ «Запорожкокс» (№ держ. реєстр. 0114U004097); «Розробка рекомендацій щодо коригування технологічних режимів збагачення вугілля в залежності від збагачуваності рядового вугілля, що входить в сировинну базу заводу з метою підвищення ефективності їх використання» на ПрАТ «АКХЗ» (№ держ. реєстр. 0113U004435); «Дослідження та розробка рекомендацій щодо покращення технології флотаційного збагачення шламів в умовах ВПЦ-1 ПАТ «АКХЗ» на ПрАТ «АКХЗ» (№ держ. реєстр. 0110U003527).

#### 4.1 Підготовка вугілля до коксування

Підготовка окисненого вугілля відбувається згідно «Правил технічної експлуатації коксохімічних підприємств» та технологічних регламентів підприємства. В існуючих технологічних регламентах підприємств рекомендується додатково передбачити наведені нижче заходи у порівнянні з діючими положеннями:

4.1.1 Введення в схему контролю якості визначення показника окиснення ( $\Delta t$ ) згідно ДСТУ 7611 прибулого на підприємство вугілля. Достовірність отриманих результатів необхідно періодично перевіряти за допомогою стандартного зразка підприємства з фіксованою температурою займання.

4.1.2 Особливості поводження з прибулим вугіллям в залежності від ступеня його окиснення.

4.1.2.1 Якщо показник окиснення прибулого на підприємство вугільного концентрату дорівнює  $\Delta t < 6$  °С, вугілля вважається не окисненим і використовується при виробництві коксу звичайним чином. Терміни зберігання цього вугілля наведені в табл. 4.1

Таблиця 4.1 – Граничні терміни зберігання

Марка	Граничний термін зберігання, доба	
	Літній період	Зимовий період
Г	20	30
Ж	95	105
К	80	95
ПС	20	30

4.1.2.2 Якщо показник окиснення прибулого на підприємство вугілля дорівнює  $\Delta t \geq 6$  °С, та показник його спікливості  $y$  (товщина пластичного шару) не нижче нижньої границі визначеної для його марки значення, тоді вугілля вважається частково окисненим. Це вугілля повинно використовуватися у вугільній шихті у кількості не більше 10–15 %. При завантаженні його на склад (окремо від не окисненого вугілля) необхідно встановити додатковий нагляд за

цим вугіллям, щоб не допустити його подальшого швидкого окиснення та самозаймання, а також переглянути граничні терміни зберігання цього вугілля та передбачити позачергові перевірки його якості. Граничні терміни зберігання повинні бути переглянуті за наступною формулою:

$$\tau = \tau_0 \frac{6}{\Delta t}, \quad (1)$$

де  $\Delta t$  – фактичний показник окиснення вугілля, °C;

$\tau_0$  – граничний термін зберігання вугілля згідно табл. 4.1, діб;

$\tau$  – переглянутий граничний термін зберігання вугілля, діб.

Наприклад: фактичний показник окиснення ( $\Delta t$ ) газового вугілля Донецького басейну, що надійшло на відкритий вугільний склад підприємства у літній час, дорівнює 12 °C, товщина пластичного шару дорівнює 10 мм. Згідно табл. 4.1 граничний термін зберігання ( $\tau_0$ ) такого вугілля дорівнює 20 діб. Отже за рахунок його окиснення, переглянутий граничний термін зберігання повинен бути:

$$20 \times \frac{6}{12} = 10 \text{ діб.} \quad (2)$$

4.1.2.3 Якщо показник окиснення прибулого на підприємство вугілля дорівнює  $\Delta t \geq 6$  °C, та показник його спікливості  $y$  перевищує нижню границю визначеної для його марки значення, тоді вугілля вважається сильноокисненим. Отримане дуже окиснене вугілля не підлягає тривалому зберіганню на складі і повинно без затримки використовуватися у вугільній шихті у кількості не більше 5 % мас.

Для запобігання зниженню якості коксу через погіршення пластично-в'язких властивостей вугільної шихти внаслідок участі частково окисненого і дуже окисненого вугілля, необхідний рівень спікливості вугільної шихти

повинен бути відкоригований шляхом зниження його участі та/або підвищенням вмісту в ній вугілля з більш високою спікливістю.

Контроль за температурою вугілля, що зберігається на відкритому вугільному складі або в силосах закритого вугільного складу (дозувального відділення) необхідно виконувати відповідно до ПТЕ.

При заповненні силосів закритого вугільного складу або дозувального відділення необхідно враховувати, що при окисненні вугілля збільшується його насипна густина.

При отриманні вугілля з показником  $\Delta t > 6$  °С заповнення силосів закритого вугільного складу або дозувального відділення не повинно перевищувати 80 % за обсягом.

4.1.3 При підготовці вугільної шихти до коксування, частково окиснене та сильно окиснене вугілля, що входить до цієї шихти необхідно подрібнювати більш тонко в порівнянні з іншою частиною шихти – до 100 % класу 0-1 мм.

4.1.4 Необхідно періодично (при зміні складу шихти або при включенні до складу шихти окисненого вугілля) визначати показник окиснення ( $\Delta t$ ) вихідного шламу на флотацію для оперативного коригування процесом збагачення шляхом підбору ефективних реагентів для збільшення виходу концентрату і зольності відходів флотації.

4.1.5 При прогнозуванні виходу коксу і основних хімічних продуктів коксування за ГОСТ 18635 «Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования» слід враховувати показник окиснення вугільної шихти. Якщо він складає більше ніж 6 °С то вихід основних продуктів буде змінюватися. Так, при підвищенні показника окиснення вугільної шихти на 1 °С (більше 6 °С) знижується вихід смоли на 0,03 %, бензолу на 0,01 %, при цьому підвищується вихід пірогенетичної вологи на 0,06 %, коксового газу на 3-4 м<sup>3</sup>/т і вміст в ньому оксидів вуглецю на 0,1-0,2 %, а вихід коксу змінюється несуттєво.

## 4.2 Технологія коксування

Витрати тепла на коксування шихт за участю окисненого вугілля визначається згідно з ДСТУ 4370 з урахуванням змін внаслідок окиснення вугілля його технологічних та теплофізичних властивостей і виходу основних продуктів коксування.

Через це при збільшенні показника окиснення шихти на 1 °С в інтервалі більше 6 °С витрата теплоти на коксування зростає на 0,3-0,5 %. У відповідності з цим коригується витрата опалювального газу та температура в контрольних вертикалах згідно з Інструкцією коксохімстанції зрегулювання опалення коксових печей. Витрати тепла на коксування змінюються обернено пропорційно тривалості періоду коксування. В свою чергу, зміна тривалості періоду коксування на 1 годину згідно з Методичними рекомендаціями з виробництва доменного коксу поліпшеної якості еквівалентна зворотно спрямованій зміні температур в контрольних вертикалах на 15-30 °С. Виходячи з цього, при зростанні показника окиснення шихти на 1 °С в інтервалі більше 6 °С слід збільшувати температуру в контрольних вертикалах на 1-3 °С на кожний 1 °С зростання показника окиснення шихти.

## 4.3 Контроль виробництва

Схема контролю коксохімічного виробництва базується на Правилах технічної експлуатації коксохімічних підприємств. Враховуючи необхідність контролювати окиснення вугілля і вугільних шихт, в схему контролю виробництва вуглепідготовчого цеху слід додати наступні пункти (табл. 4.2).

*Ключові слова: КОКСОХІМІЧНЕ ВИРОБНИЦТВО, ПОКАЗНИК ОКИСНЕННЯ, ВУГІЛЬНА ШИХТА, ЯКІСТЬ КОКСУ, ТЕХНОЛОГІЯ КОКСУВАННЯ, ВИХІД ОСНОВНИХ ПРОДУКТІВ КОКСУВАННЯ, КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ*

Таблиця 4.2 – Контроль окиснення вугілля, шлама на флотацію та шихти на башту при виробництві коксу

№ п.п.	Найменування проб	Точка відбору проб	Показники, що визначаються	Періодичність відбору проб і проведення аналізу	Кількість проби	Хто контролює
21.1.1	Рядове вугілля та концентрати	З потоку після прийому вугілля	Показник окиснення <sup>7</sup>	З кожної партії	Згідно з інструкцією, та ДСТУ 4096	Відбір проб ВТК, - аналіз - лабораторія
21.1.2	Вугілля з штабелів та силосів	Вугільний склад	Показник окиснення	У залежності від терміну зберігання і попередніх значень (згідно з інструкцією) та даними Методичними рекомендаціями	Згідно з інструкцією, та ДСТУ 4096	Відбір проб ВТК, аналіз - лабораторія
21.1.6	Шлам на флотацію	Після згущуючих пристроїв	Показник окиснення	При зміні складу шихти	Згідно з інструкцією, та ДСТУ 4096	Відбір проб ВТК, аналіз - лабораторія
21.1.9	Шихта на башту	З конвеєра	Показник окиснення	При зміні складу шихти	Згідно з інструкцією, та ДСТУ 4096	Відбір проб ВТК, аналіз - лабораторія

<sup>7</sup> В збагаченій пробі

Наукове видання

МІРОШНИЧЕНКО Денис Вікторович

**РОЗВИТОК ТЕОРІЇ І ПРАКТИКИ ВИКОРИСТАННЯ ОКИСНЕНОГО  
ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ДОМЕННОГО КОКСУ**

**Монографія**

*Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ»*

*(протокол № 8 від 27.09.2019 р.)*

В авторській редакції

Підписано до друку 10.10.2019 р. Формат 60×90/16.

Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.

Друк – цифровий. Ум. друк. аркушів. 19,5

Наклад 300 прим.

Видавець та виготовлювач ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРІНТ»

вул.. Багаліяї, 16, м. Харків, 61002

свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4568 від 17.06.2013.